

46194

**AKTİVE EDİLMİŞ MONOMER POLİMERİZASYONU İLE
FOTOAKTİF POLİMER SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Yeşim HEPUZER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ocak 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Niyazi BIÇAK

Doç.Dr.Ümit TUNCA

F.E. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANVASYON MERKEZİ

OCAK 1995

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans çalışmam süresince sağlamış oldukları öğrenim bursu için TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na teşekkür ederim.

Tez danışmanım Prof.Dr.Yusuf YAĞCI'ya, çalışmam boyunca göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bu çalışmanın tez aşamasında her türlü desteği esirgemeyen Doç.Dr.Ayşen ÖNEN'e, Yard.Doç.Dr.Selçuk DENİZLİGİL'e ve Dr.İ.Ersin SERHATLI'ya yardımları için teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarıma ve beni manen destekleyen aileme teşekkür ederim.

Şubat, 1995

Yeşim HEPUZER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Blok Kopolimerler	3
2.1.1. Blok Kopolimerlerin Anyonik Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi İle Hazırlanması	4
2.1.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimer Sentezi	5
2.1.2.1. Kontrollü Başlama	6
2.1.2.2. Kontrollü İlerleme	7
2.1.2.2.1. Quasi-Yaşayan Polimerizasyon	7
2.1.2.2.2. Proton Tutucuları	7
2.1.2.2.3. Başlatıcı-Transfer Maddeleri	8
2.1.2.3. Kontrollü Sonlanma	9
2.1.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer Sentezi	10
2.1.4. Koordinasyon Katalizörleri Kullanarak Blok Kopolimer Sentezi	11
2.1.5. Birleşme (Coupling) Reaksiyonları İle Blok Kopolimerlerin Sentezi	13

2.1.6. Radikal Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimer	
Sentezi	13
2.1.6.1. Aktif Uç Gruplar	14
2.1.6.2. Polibaşlatıcılar	15
2.1.7. Polimerlerin Fotokimyasal ve Mekanik Bölünmeleri	17
2.1.8. Yaşayan Radikaller	17
2.2. Polimerizasyon Mekanizması Değişimiyle Blok Kopolimer	
Sentezi	18
2.2.1. Anyonik Mekanizmadan, Radikalik Mekanizmaya	
Dönüşüm	18
2.2.2. Katyonik Mekanizmadan, Radikalik Mekanizmaya	
Dönüşüm	24
2.2.3. Radikalik Mekanizmadan, Katyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	27
2.2.4. Radikalik Mekanizmadan, Anyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	29
2.2.5. Anyonik Mekanizmadan, Katyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	30
2.2.6. Katyonik Mekanizmadan, Anyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	31
2.3. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer	
Sentezi	32
2.3.1. Aktive Edilmiş Monomer Mekanizmasını İçeren	
Dönüşümler	33
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
3.2. Kullanılan Aletler	37
3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri	38

3.3.1. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle Benzoin ve α -Metilol Benzoin Metil Eter Sonlu Poliepioklorhidrin Sentezi	38
3.3.2. Serbest Radikal Mekanizma İle Blok Kopolimer Sentezi ..	39
3.3.3. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimerizasyon	39
3.4. Analiz	40
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle Poliepioklorhidrin Sentezi	41
4.2. Blok Kopolimerizasyon	46
4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer Sentezi	46
4.2.2. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon Yöntemiyle Blok Kopolimer Sentezi	49
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	56

ÖZET

Bu çalışmada, epiklorhidrin (ECH) aktive edilmiş monomer mekanizması (AM) ile sırasıyla benzoin (B) ve α -metilol benzoin metil eter (MBME) varlığında polimerleştirilmiştir. Spektroskopik çalışmalar, bu yöntemle elde edilen polimerlerin benzoin uç gruplar içerdiğini göstermiştir.

AM mekanizması ile hazırlanan poliepioklorhidrin (MBME-PECH), metilmetakrilat'ın (MMA) serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Deneysel olarak, fotoaktif poliepioklorhidrin'in etkinliği, aydınlatma süresi ve monomer konsantrasyonunun polimerizasyon hızına etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, metilmetakrilat ve epiklorhidrin'in blok kopolimerlerinin önemli ölçüde homopolimetilmetakrilat ile birlikte oluştuğunu göstermiştir.

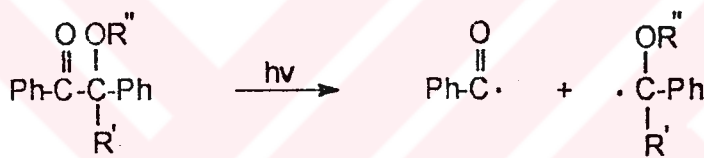
Benzer şekilde, fotoaktif PECH (B-PECH ve MBME-PECH), sikloheksenoksit'in (CHO), N-Etoksi-2 Metil Piridinyum Hekzaflorafosfat tuzu (EMP⁺) varlığında yükseltgenmiş kationik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bu metod, UV ışık ile elektron veren polimerik radikallerin oluşumunu ve bu radikallerin piridinyum tuzu varlığında katyona yükseltgenmelerini içermektedir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF PHOTOACTIVE POLYMER BY ACTIVATED MONOMER MECHANISM

Epichlorohydrin (ECH) was polymerized by an activated monomer mechanism (AM) in the presence of benzoin (B) and α -methylol benzoin methylether (MBME), respectively. Spectroscopic studies showed that polymers obtained via this initiation method contained benzoin terminal groups.

Benzoin and derivatives are frequently used as photoinitiators for vinyl polymerization. Upon irradiation, these compounds undergo α -cleavage yielding benzoyl and substituted benzyl radicals.



$\text{R}' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{substituted alkyl}$

$\text{R}'' = \text{H}, \text{alkyl}, \text{substituted alkyl}$

Both radicals are capable of initiating vinyl polymerization. However, they may exhibit different reactivities and roles if the radical and monomer concentrations are varied. Monomer structure also influences the reactivity.

The attachment of structurally related benzoin and its derivatives to the polymer main and side chains would afford a convenient procedure for block and graft copolymer formation, respectively.

It has been shown that oxiranes can be polymerized in the presence of hydroxyl containing compounds by the activated monomer (AM) mechanism. The propagation in these systems can be represented by the following reaction;

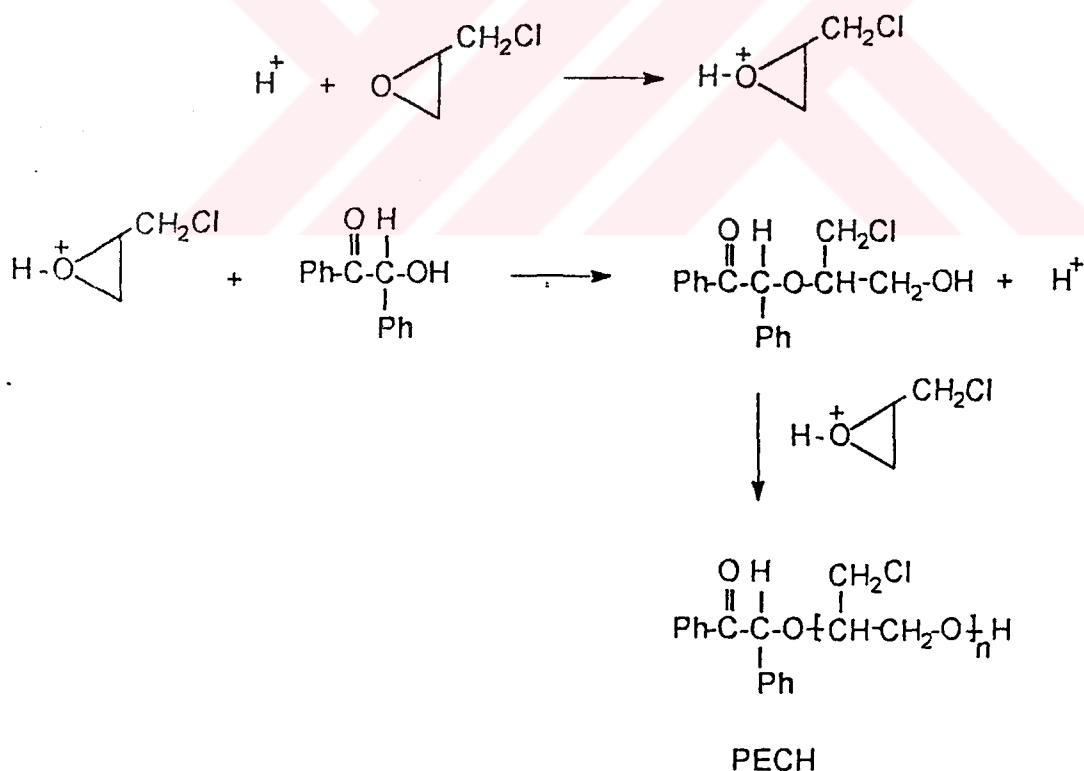


By its nature, this process may be adapted so that hydroxy group containing functional molecules, monomers and polymers are used as initiators to yield telechelic, macromonomer and block copolymers, respectively. We have synthesized block copolymers by combination of AM and free radical polymerization mechanism.

In the present work, the following benzoin type photo initiators were used in the AM polymerization of epichlorohydrin (ECH) to produce polymers with terminal photoactive groups.



Benzoin (B) and α -methylol-benzoin methylether (MBME) were used as initiators of AM polymerization of ECH catalysed with BF_3 THF complex.



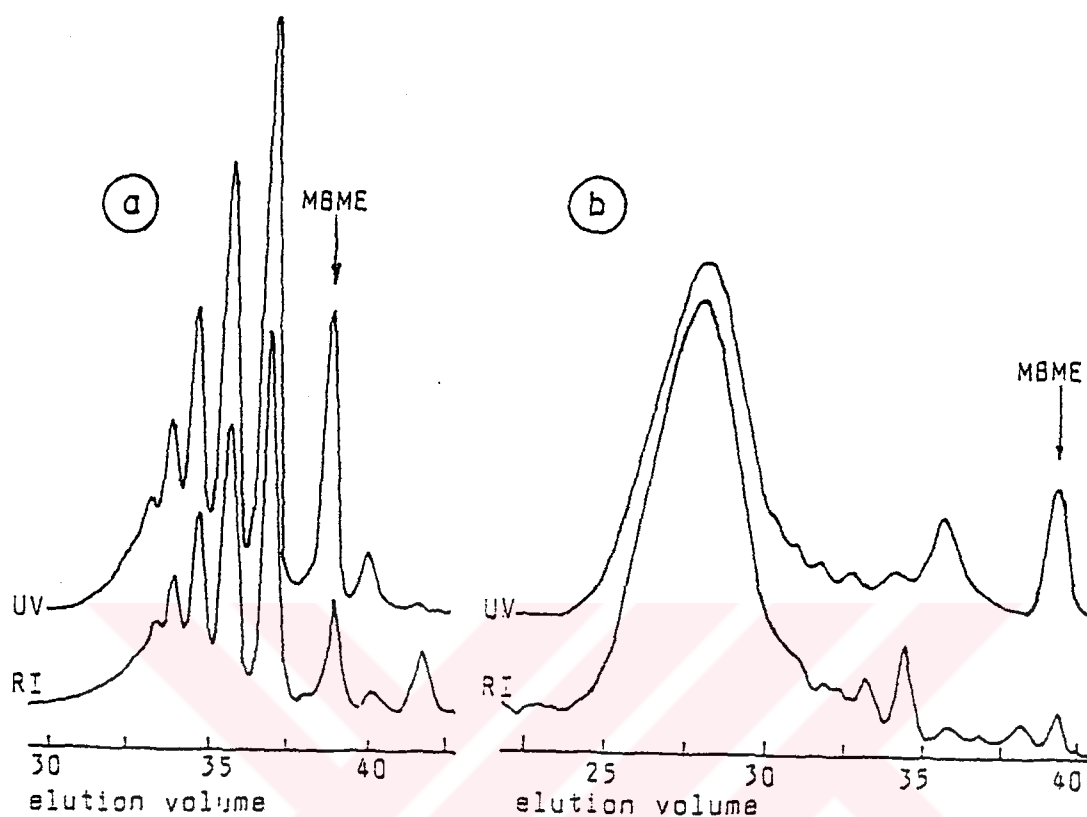


Figure 1. Gel permeation chromatograms of the reaction mixture (with MBME as initiator) at different conversions. (a) $[ECH] \text{ added}/[MBME]_0 = 5$, (b) $[ECH] \text{ added}/[MBME]_0 = 25$.

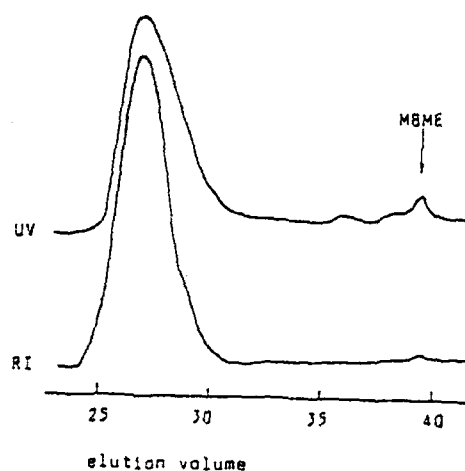


Figure 2. Gel permeation chromatogram of the isolated and purified (by washing with methanol) product of the polymerization (with MBME as initiator) by UV and RI detection.

In both cases reaction was carried out by slow addition of ECH to the solution of B or MBME in methylene chloride, in the presence of the catalyst. At these conditions, both initiators were consumed at the early stages of the reaction, as evidenced by the decrease of corresponding signals in GPC chromatograms of the reaction mixtures at different conversions (Fig.1). After termination of the polymerization the products (viscous liquids) were extracted with methanol in order to remove the possibly present traces of unreacted initiators. The GPC curve for purified products is shown in Fig.2.

The products were analysed by ^1H -NMR and UV spectroscopy. In the UV analysis (Fig.3), the spectra of initiators were recorded as reference. In the UV spectrum of BME-PECH, absorption band at 340 nm ($\epsilon=2.05 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) corresponding to $n \rightarrow \pi^*$ appears together with a much stronger absorption with a maximum at 250 nm. In the spectrum of B-PECH only the slight shoulder is observed at 340 nm and the extinction coefficient measured at 340 nm is considerably lower ($\epsilon=0.93 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). These values were consequently used to calculate the content of aromatic end groups in polymers.

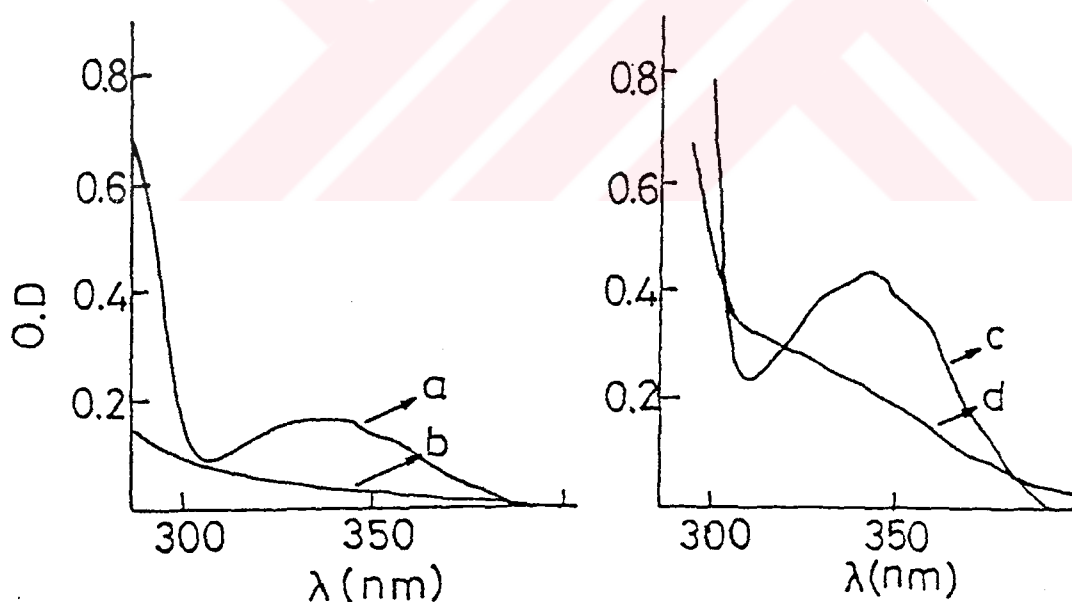


Figure 3. UV absorption spectra of methylene chloride solutions containing (a) B ($6.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), (b) B-PECH (1.33 g l^{-1}), (c) MBME ($2.3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) and (d) MBME-PECH (2.03 g l^{-1})

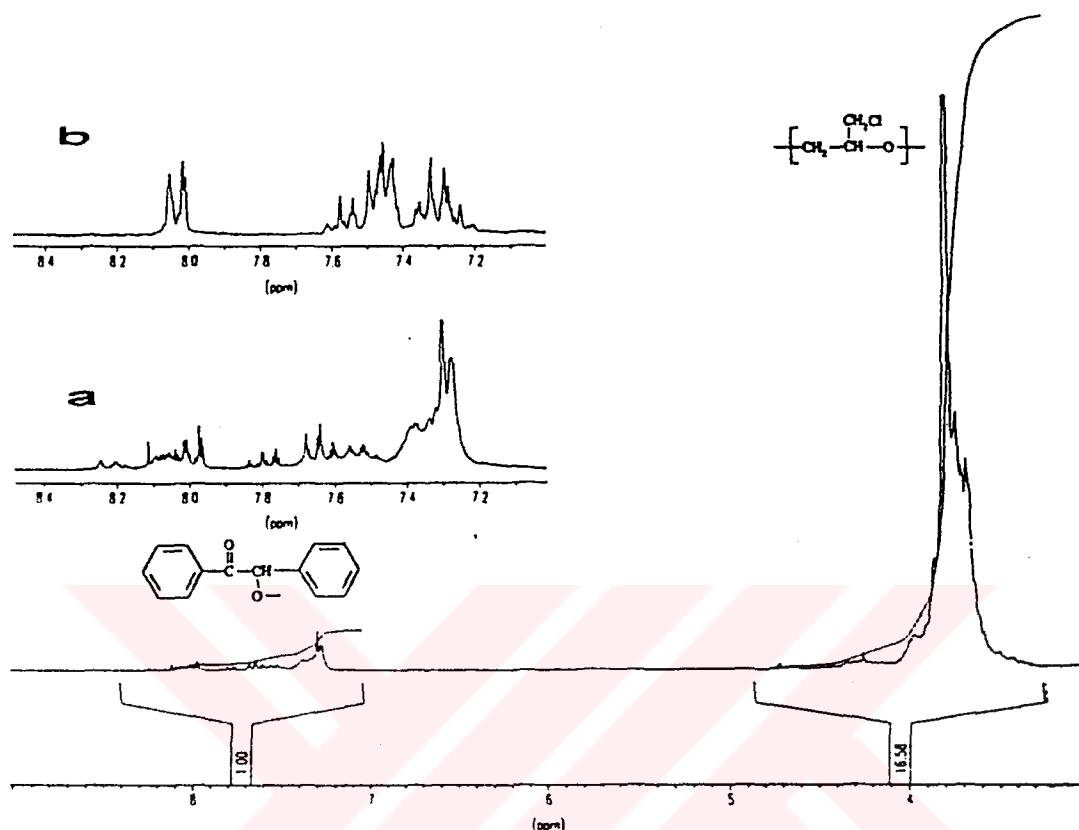
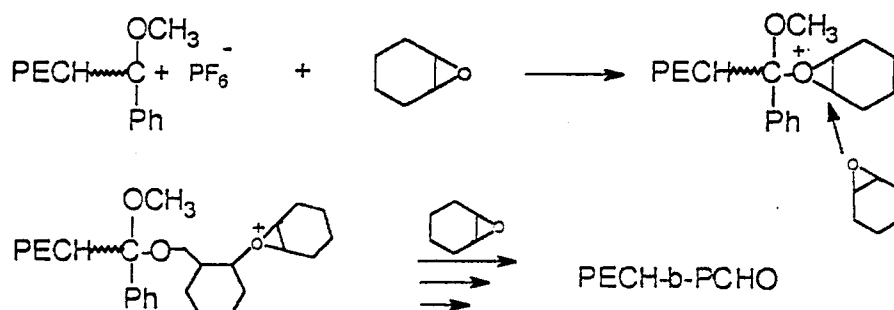
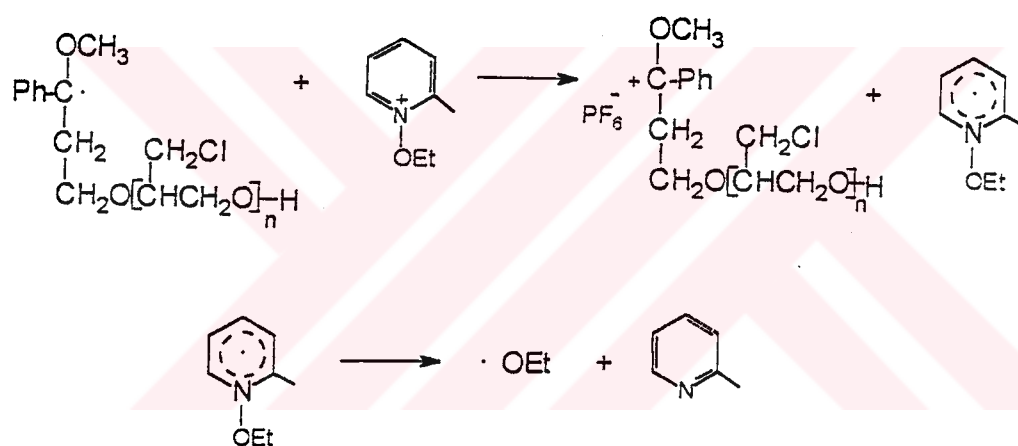


Figure 4 : ^1H -NMR spectrum of polyepichlorohydrin (poly-ECH) prepared with benzoin (B) as initiator
 a- expanded region of aromatic end-groups absorption
 b- expanded region of absorption of aromatic groups in initiator (benzoin)

In ^1H -NMR spectra (Fig.4) the group of signals at 3.5–3.8 ppm, corresponding to CH_2 , CH and CH_2Cl groups of the PECH chain appears, together with signals in the range of 7.2–7.5 ppm, corresponding to aromatic protons in benzoin moiety (end group). Additionally, for the products prepared with MBME as initiator (BME-PECH), the singlet at 3.36 ppm appears. As this signal is absent in the spectra of polymers prepared with B as initiator (B-PECH), it was assigned to CH_3O group in the incorporated MBME moiety (Fig.4).

These polymers were used as photoinitiators for free radical polymerization and promoted cationic polymerization. In the former case, MMA was used as free radical polymerizable monomer. Experimentally, effect of photoactive PECH, photolysis time and monomer concentration on the rate of polymerization was investigated. The obtained results, reviewed that block copolymers of ECH and MMA are radically formed together with some homopolymers formation. Homopolymer formation may be due to the unsuitable selective irradiation conditions and the fact that low molar mass benzoyl radicals.

Similarly, photoactive PECH is used to initiate cationic polymerization of CHO via electron transfer process. This method pertains to the generation of polymeric electron donor radicals upon UV irradiation and subsequent oxidation of these radicals by pyridinium salts. The general mechanism is detected below.



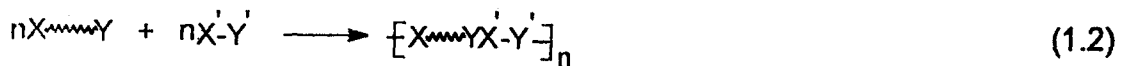
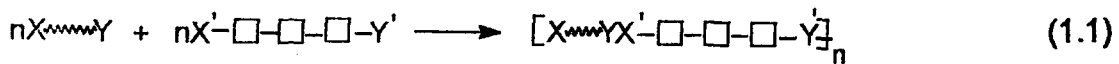
BÖLÜM 1 - GİRİŞ

Son yıllarda istenilen özellikte, terzi yapımı (tailor-mode) blok ve graft kopolimer eldesi büyük bir önem kazanmıştır. Heterozincirler içeren bu tür polimerler, içerdikleri homopolimerlerden çok daha farklı özelliklere sahiptirler. Molekül ağırlığı, molekül yapısı, polimerizasyon derecesi gibi parametrelerin kontrolü, çeşitli sentetik teknikler kullanılarak sağlanmaktadır. [1]

Üstün özellikli yeni polimerik malzemelere özellikle yüksek teknoloji "high tech" uygulamalar için gereksinim duyulmaktadır, çünkü mevcut olan malzemeler genellikle ihtiyaçları karşılayamamaktadır.

Yaşayan polimerizasyon (Living) sistemine monomerlerin sıralı eklenmesi, fonksiyonlu (telechelic) polimerlerin başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonları, multi-mode polimerizasyonlar, makromonomer, makroinifer ve makro başlatıcıların kullanıldıkları polimerizasyon sistemleri, üstün özellikte makromolekül eldesi için kullanılmaktadır.

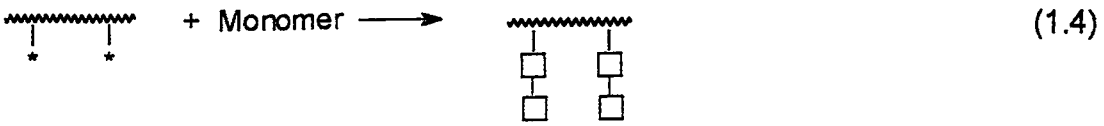
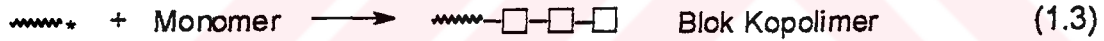
Bir fonksiyonlu oligomerin uç grupları diğer bir fonksiyonlu oligomerin uç grupları ile veya iki fonksiyonlu küçük bir molekül ile reaksiyona girerek blok kopolimer oluşturabilir [2].



Günümüzde, hidroksil, tiol, halojen, karboksil ve amin uç gruplarını içeren fonksiyonlu oligomerlerin sentezi için çok çeşitli prosesler geliştirilmesine rağmen bu oligomerlerin blok kopolimer sentezinde kullanılmalarının birçok dezavantajı vardır. Özellikle, ortalama zincir uzunluğu arttığı zaman, blok kopolimer oluşumuna neden olan uç grupların reaksiyona girme olasılığı azalacağından, kısa zincirler içeren blok kopolimerler elde edilir. Bu nedenle, yaşayan polimerizasyon sistemine sıralı monomer ilave edilmesi, istenilen özelliklere sahip blok kopolimer elde etmenin en iyi yoludur.

Bir makromoleküldeki fonksiyonel gruplar, kimyasal, ısısal ve UV ışınları ile aktif hale getirilebilirler. Bu aktif merkezler (radikaller, katyonlar veya anyonlar) polimerizasyonu başlatabilirler.

Makrobaşılatıcılar blok ve grafit kopolimerlerin sentezine olanak sağlarlar. Genel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Grafit Kopolimer

Makrobaşılatıcılar, düşük molar ağırlıklı başlatıcılarla karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. İlk olarak, düşük mol ağırlıklı başlatıcılar daha kolay buharlaşırlar. İkinci avantaj, polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeyen başlatıcılar elde edilen polimerde koku gibi istenmeyen özelliklere neden olabilir. Makrobaşılatıcıların kullanılması ile bu tür etkiler ortadan kalkar.

BÖLÜM 2 – TEORİK BÖLÜM

2.1. Blok Kopolimerler

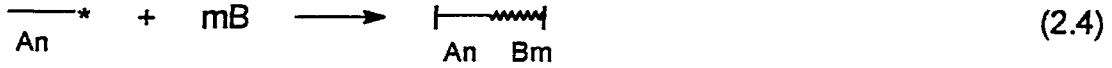
Blok kopolimerler, bir monomer zincirinin diğer farklı monomer zinciri tarafından izlendiği ve bu iki yapı zincirinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu yapıdır.

Monomer yapı zincirlerinin polimer içindeki dizilişlerine göre blok kopolimerler $-A-B-$, $-A-B-A-$ ve $(AB)_n$ şeklinde üçe ayrılırlar.

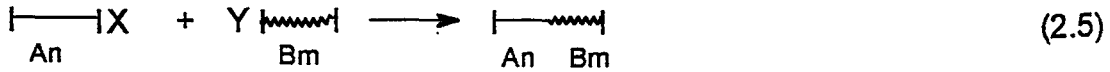


İlk blok kopolimer sentezi, 1938 yılında Bolland ve Meluille [3] tarafından yaşayan makroradikaller yolu ile gerçekleştirilmiştir. Ancak, 1956 yılında Szwarc ve ekibinin [4] yaşayan makroanyonlar yolu ile istenilen özelliklere sahip blok kopolimer sentez etmesinden sonra, blok kopolimerlerin endüstriyel önemi artmıştır.

Blok kopolimerlerin, moleküler yapılarının bir sonucu olarak çözeltide ve katı halde kendilerine has özelliklere sahip olmaları blok kopolimerin öneminin artmasına neden olmuştur. Blok kopolimer sentezi için iki genel metod vardır. Birinci metod; Monomer polimerizasyonunu başlatacak olan aktif bölgeler makromoleküler zincir üzerinde oluşturulur. Polimerizasyon radikalik, anyonik veya katyonik olabilir.



İkinci metod; Fonksiyonel uç gruplar içeren iki farklı polimer arasındaki kondenzasyon reaksiyonudur.



İki fonksiyonlu türlerde ise multiblok kopolimerler elde edilebilir [5,6,7].

2.1.1. Blok Kopolimerlerin Anyonik Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi İle Hazırlanması

Szwarc'ın [8] anyonik mekanizma ile istenilen molekül ağırlığına sahip yaşayan polimerler sentez etmesinden sonra yeni ve yüksek performanslı malzemelerin üretimine olanak sağlayan bu tip polimerizasyon yöntemi ile ilgili büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Özellikle, yaşayan polimerik karbanyonlar hem fonksiyonel uç grupları içeren bileşiklerle hemde başlangıç makromolekülüne bağlanmış fonksiyonel gruplarla yıldız (star-branched) polimerler oluşturmak üzere reaksiyon verebildikleri için ilginçtirler.

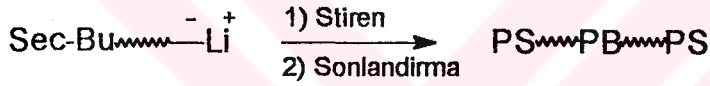
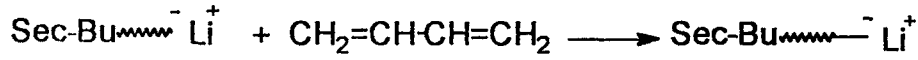
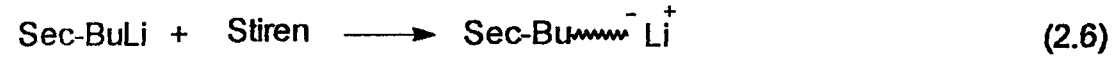
Bütün bunlardan başka, yaşayan makromoleküller istenilen özelliklere sahip blok kopolimer sentez etmek için diğer monomerlerin polimerizasyonunu da başlatabilirler.

Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında transfer ve sonlanma reaksiyonları olmadığı için dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilebilir.

Bu özellik aynı zamanda, farklı monomerlerin sıralı eklenmesiyle en iyi blok kopolimer sentezinde olanak sağlar.

Anyonik blok kopolimerler içinde en ilginç ve en önemli olanları –ABA– tipi kopolimerlerdir. Bu kopolimerler termoplastik elastomer adı verilen yeni malzemelerin hızlı bir şekilde gelişmesine sebep olmuşlardır.

Üç aşamalı bir proses ile –ABA– tipi blok kopolimer sentezi, sekonder butillityum başlatıcı alınarak şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



2.1.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimer Sentezi

Yıllardır, katyonik polimerizasyon mekanizması ile hazırlanan blok kopolimerler istenilen özelliklere sahip olmayıp büyük miktarlarda homopolimer içermekte idi. Bu nedenle, son zamanlara kadar katyonik mekanizma ile blok kopolimer sentezi tercih edilmemiştir.

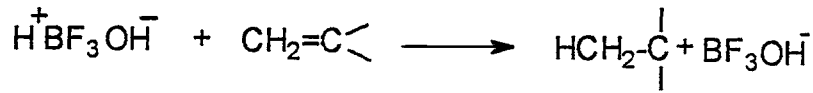
Olefin ve vinil monomerlerin katyonik polimerizasyonları, genelde zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ile sınırlandırılmıştı.

Oysa siklik eterlerin katyonik polimerizasyonunda hazırlanan yaşayan polimerler, sonradan ortama ilave edilen daha az bazik olefinik ve vinil monomerleri için yeterli elektrofiliteye sahip değillerdi. Bununla beraber, 1960'dan bu yana yapılan çalışmalar [9,10,11] katyonik polimerizasyon üzerinde yoğunlaştırılmış ve son on yıl içinde çalışmalar hızlandırılarak kesin ilerlemeler kaydedilmiş ve yeni

kavramlar geliştirilmiştir.

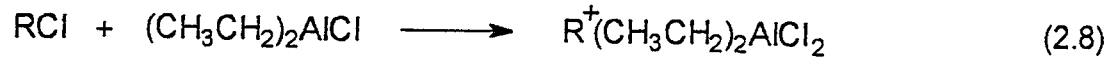
2.1.2.1. Kontrollü Başlama

Genelde, katyonik polimerizasyonda başlama aşaması, AlCl_3 , BF_3 vb bir Friedel–Crafts asidi ile proton içeren (H_2O gibi) bir bileşiğin reaksiyonunu içerir.



Bu tür başlama tehlikelidir ve kontrolü imkansızdır. Aynı zamanda, ortamdaki nem miktarına da bağlıdır. Bu yüzden reaksiyonun verimi düşüktür ve ortamda ürün veremeyen CH_3 grubu bulunmaktadır.

Alternatif olarak $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCl}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ gibi belirli alkilalüminyum bileşikleri, tersiyer benzil veya allilik klorürler gibi aktif katyonik türlerle bir arada katyonik polimerizasyonu başlatabilir.



Pratikte safsızlıklar bu tür bir sistemde etkili olamazlar ve başlama aşamasının daha sonradan kontrol edildiği görülür.

Alkilalüminyum bileşikleri veya BCl_3 yada her ikisi ile birlikte, halojen grupları içeren polimerlerin kontrollü başlatılan reaksiyonları diblok, triblok, graft, bigraft ve graft-blok gibi yeni tür kopolimerlerin keşfine yol açmıştır.

2.1.2.2. Kontrollü İlerleme

Katyonik polimerizasyonda, kontrollü sonlanma oluşana kadar, kesilmeyen bir ilerleme aşaması sağlamak için, monomere zincir transferinin olmaması gerekir. Bu istenmeyen reaksiyon, molekül ağırlığını düşürürken, kontrolsüz başlamada olduğu gibi ürün vermeyen CH_3 uç grubu içeren yeni bir büyüyen birim ile ölü makroolefin oluşumuna sebep olur. Monomere zincir transferini önlemek için çeşitli yöntemler vardır [12].

2.1.2.2.1. Quasi-Yaşayan Polimerizasyon

Quasi-yaşayan polimerizasyon, sonlanma aşamasının olmadığı veya geri dönüşlü (reversible) olduğu ve monomere zincir transferinin önlendiği son yıllarda bulunmuş bir yöntemdir. Bu yöntem, aktif başlatılan bir sisteme muntazam bir şekilde sürekli monomer eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Monomer ilavesi ortama katılan monomer ile reaksiyonda harcanan monomer miktarı aynı olacak şekilde ayarlanmalıdır. Reaksiyonda monomerin dönüşümü %100'dür.

Yaşayan polimerizasyon sistemlerinde olduğu gibi, quasi-yaşayan polimerizasyonlarında da monomerlerin sırasıyla eklenmesi ile blok kopolimerler elde edilebilir.

2.1.2.2.2. Proton Tutucuları

2,6-di-tert-butilpridin gibi sterik açıdan engellenmiş, son derece bazik fakat nükleofilik olmayan aminler, serbest protonlara karşı hassas fakat karbokasyon ve Lewis asitlerine karşı inettirler.

Netice olarak, eğer monomere zincir transferi sonucunda ortamda serbest proton oluşursa, bu tip bir amin kullanılarak ortamdaki proton tutulabilir.

Proton tutucuları varlığında sentez edilen polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptirler.

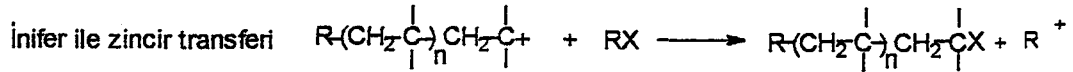
Bu metod, Lewis asitleri varlığında yüksek verimli blok ve graft kopolimer hazırlanmasında kullanılmaktadır.

2.1.2.2.3. Başlatıcı-Transfer Maddeleri (İnifer)

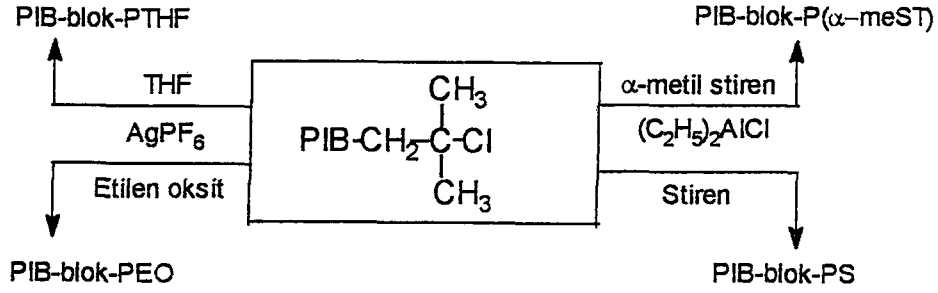
Bu yöntem, baş ve kuyruk fonksiyonlu polimerlerin hazırlanmasında kullanılan yeni bir tekniktir.

İnifer metodu, mono, bi, tri veya multi fonksiyonlu maddelerin hem başlatıcı hemde transfer maddesi olarak kullanıldığı kontrollü başlama aşamasını içerir.

CH_3X_n bir Lewis asidi ve X bir halojen olmak üzere mono fonksiyonlu inifer sistem aşağıda belirtilmiştir.



Eğer inifer'e zincir transfer hızı, monomere zincir transfer hızından daha yüksek ise monomere zincir transfer reaksiyonu gerçekleşmez ve sonuçta baş ve kuyrukta fonksiyonel gruplar taşıyan üstün özellikli makromoleküller elde edilir. Gruplar aynı yada farklı olabilir. İnifer metodu ile hazırlanan, fonksiyonel uç gruplar içeren polimerler (telechelic), olefinlerin (alkilalüminyumlar ile) ve siklik eterlerin (gümüş tuzları ile) blok kopolimerlerinin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılabilirler. Poliisobutilen başlatıcı alınarak blok kopolimer eldesi aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. (Şema 2.1)



PIB	= poliisobutilen
PS	= polistiren
P(α -mest)	= poli (α -metil stiren)
PTHF	= politetrahidrofuran
PEO	= polietilenoksit

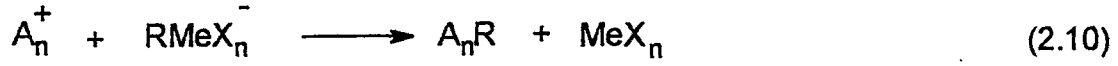
Şema 2.1. Poliisobutilen başlatıcı alınarak blok kopolimer sentezi

Klor sonlu polimerler, blok kopolimer sentezindeki diğer uygulamalar için hidroksil, epoksit, asit veya silan sonlu polimerlere dönüştürülebilirler.

2.1.2.3. Kontrollü Sonlanma

Kontrollü sonlanmada ilerleme, geriye dönüşsüz (irreversible) olarak durdurulur ve istenilen özelliklere sahip fonksiyonel uç grupları içeren polimerler elde edilir.

Aynı zamanda monomere zincir transferi ile olefinik gruplar gibi karakteristik uç gruplar içeren polimer zincirleri oluştuğu için, istenilen uç gruplara sahip polimer sentezi sadece sonlanma hızı, monomere zincir transfer hızından daha yüksek olduğu zaman mümkündür. Bu kuram aşağıda gösterildiği şekilde özetlenebilir.



R grubu H, $-CH_3$ gibi ürün vermeyen bir uç grup olabileceği gibi, fonksiyonlandırma veya blok kopolimer sentezi için uygun $Cl-$, $Br-$, $CH_2=CH-$, C_6H_5- veya  gibi gruplardan biride olabilir.

2.1.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer Sentezi

Son yıllarda, kondenzasyon polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezi önem kazanmıştır.

Bu metodla elde edilen düşük molekül ağırlığına sahip segmentlerden oluşan blok kopolimerler genelde (A-B) konfigürasyonunda düzenlenirler. Ancak, (A-B-A) konfigürasyonunda blok kopolimerler de sentez edilebilir.

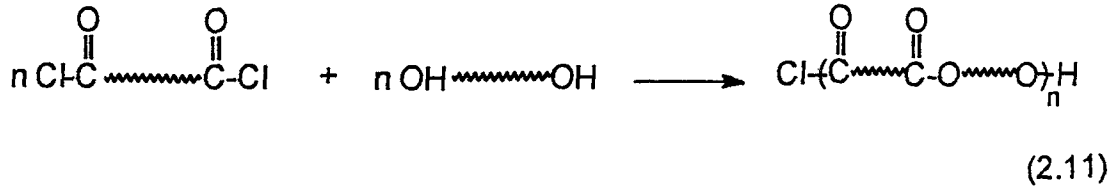
Bu tip bir blok kopolimerde genelde, molekül ağırlıkları birkaç bin ile sınırlandırılmasına rağmen faz ayrımını sağlayan bir etki oluşturmak için, düşük çözünürlüğe sahip segmentlerle yüksek polariteye sahip segmentler (poliester, poliamid, polikarbonat, poliüretan) birleştirilir.

Kondenzasyon polimerleşmesi ile istenilen molekül ağırlığında blok kopolimer eldesi mümkündür. Ayrıca blok kopolimerizasyon için saf bir reaksiyon ortamında gerek yoktur.

Kondenzasyon polimerleşmesine örnek olarak asit klorürler ile alkooller arasındaki esterleşme reaksiyonu verilebilir.

Polioksoetilen sentezi için, dikarboksilli asit klorür sonlu polistiren veya polibutadien ile hidroksil sonlu polieterler, aromatik veya alifatik poliesterler

reaksiyona sokulur [13,14,15,16].



2.1.4. Koordinasyon Katalizörleri Kullanarak Blok Kopolimer Sentezi

1,3 Dienlerin Ziegler–Natta katalizörleri ile yapılan polimerizasyonlarından stereospesifiklik yüzdesi çok yüksek polimer zincirleri elde edilmiştir.

Bu yöntemde blok kopolimer sentez etmek için kullanılan katalizör monomerlerin ard arda eklenmesine izin verecek yeterli ömüre sahip olmalıdır. (özellikle $(AB)_n$ ve ABA tipi kopolimerlerde). Reaksiyonda, homopolimer oluşumunu önlemek için zincir transfer reaksiyonları minimum olmalıdır.

Ziegler-Natta katalizörleri varlığında polimerleştirilen en önemli olefinler etilen ve propilendir.

Gaz fazda, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Cl}-\text{TiCl}_3$ kuru katalizör sistemi kullanılarak yapılan polimerizasyonda, A isotaktik propilen, B polietilen ve (A,B) gelişigüzel propilen-etilen kopolimer olmak üzere, $\text{A}-(\text{A.B})-\text{A}$, $\text{B}-(\text{A.B})-\text{B}$, (A,B), $(\text{AB})_n$ ve BAB kopolimerleri sentez edilmiştir. [17]

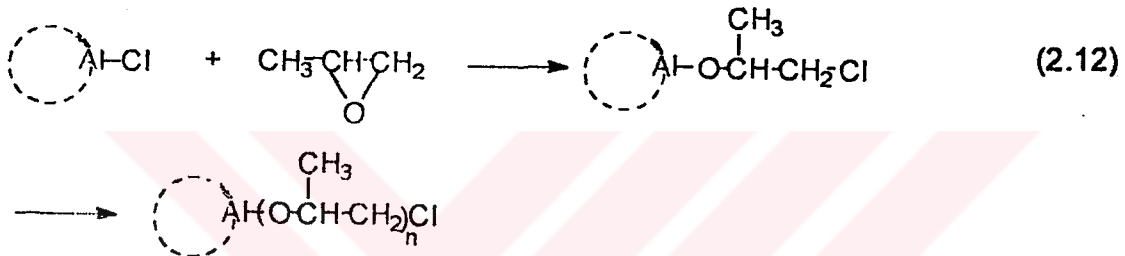
(AB)_n ve BAB kopolimerler etilen ve propilenin alternatif olarak sisteme ilave edilmesiyle sentez edilmiştir.

Ortamdaki monomer fazlası vakum ile uzaklaştırılmıştır. Böylece her iki monomerinde kendiliğinden katalizörle reaksiyonu engellenmiştir.

Bir başka katalizör sistemi, $V(\text{asetilasetonat})_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aniso, dar molekül ağırlık dağılımına sahip $A-(A,B)-B$ konfigürasyonunda triblok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Tetrafenilporfirin ile dietil alüminyum klorür'ün reaksiyonu sonucu elde edilen TPPAIAlCl epoksitlerin, kontrol edilebilen molekül ağırlığında homo ve blok polieterleri veren yaşayan polimerizasyonlarında etkili bir katalizördür.

Reaksiyonun ilerlemesini sağlayan aktif merkez, epoksidin katalizörün $\text{Al}-\text{Cl}$ bağına katılmasıyla oluşan alüminyum alkoksittir.

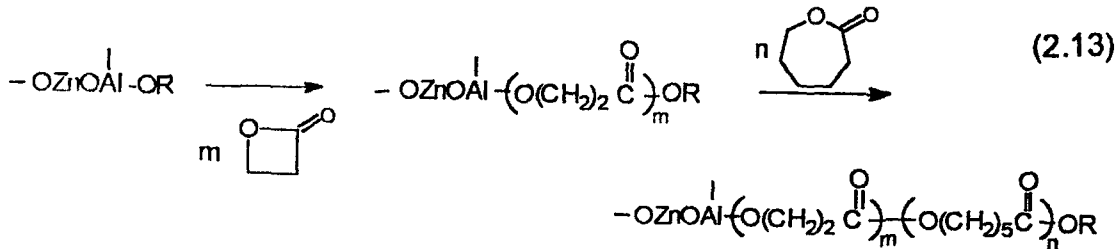


Böylece, ikili ve üçlü kopolimerler etilen oksit, propilen oksit ve 1,2 butadien oksitten sentez edilebilirler.

Laktonların blok kopolimerlerinin sentezinde yeni bir yaklaşımda bimetalik oksoalkoksitlerden oluşan katalizörlerin kullanımını içerir.

İlımlı koşullar altında bu bileşikler, siklik esterleri, $\text{Al}-\text{OR}$ bağı içine katarak polimerleştirirler.

Farklı laktonların sıralı eklenmesiyle poliestер-blok-poliester kopolimerleri sentez edilebilir.



Koordinasyon katalizörleri deney koşullarına bağlı olarak gelişigüzel (random) veya blok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir.

Bununla beraber, bu tür sistemlerde blok kopolimerlerin homopolimer içerip içermedikleri bilinmemektedir.

2.1.5. Birleşme (Coupling) Reaksiyonları İle Blok Kopolimerlerin Hazırlanması

Blok kopolimerlerin sentezinde, polimerizasyon yöntemlerinin birleşimini içeren yeni yöntemler başarıyla uygulanmaktadır.

Bu yöntem polimerik anyonların, polimerik katyonların birleşmesiyle, polimer anyonlarının polimer katyonları ile birleşmesini içerir.

Polimer anyonlarının birleşme reaksiyonlarına bir örnek, polistireol anyonunun CO_2 ile reaksiyonunda, karboksil sonlu polistirene dönüştürülmesidir. Karboksilat sonlu polistiren, kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezinde kullanılabilir.

2.1.6. Radikal Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimer Sentezi

Serbest radikal mekanizması, doymamış monomerlerin yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüştürüldüğü tipik bir zincir prosesi olarak uzun yıllardır bilinmektedir. Radikal polimerizasyonda ki başlama, transfer ve sonlanma reaksiyonları ürünlerin bileşiminde ve kalitesinde farklılıklara yol açarlar. Reaksiyon koşullarını, monomer konsantrasyonunu, başlatıcı veya çözücüyü değiştirmek suretiyle bu tür reaksiyonların ürün üzerindeki negatif etkileri az da olsa azaltılabilir. Dahası, bu tür reaksiyonda homopolimer oluşumuda sözkonusudur.

Bu nedenle, blok kopolimerler karakterize edilmeden önce, homopolimerlerin

sonuç üründen ayrılması gerekir.

Bahsedilen dezavantajların yanında, radikal mekanizma ile blok kopolimer sentezi birkaç önemli avantaja sahiptir.

- 1 – Hemen hemen bütün monomerler radikalik polimerleşebilir
- 2 – Radikal polimerizasyon, safsızlıklara karşı, iyonik tekniklerden daha az hassasiyet gösterirler.

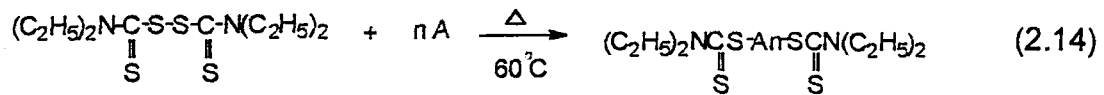
Monomer karışımlarının radikal polimerizasyonları genelde, blok kopolimer oluşturmaz. Bununla beraber, serbest radikal türlerin üretilmesi veya bir polimer zincirinde azo ve peroksit gibi radikal oluşturabilen grupların bulunması ile ikinci bir monomerin polimerizasyonu başlatılabilir. Bu, farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

2.1.6.1. Aktif Uç Gruplar

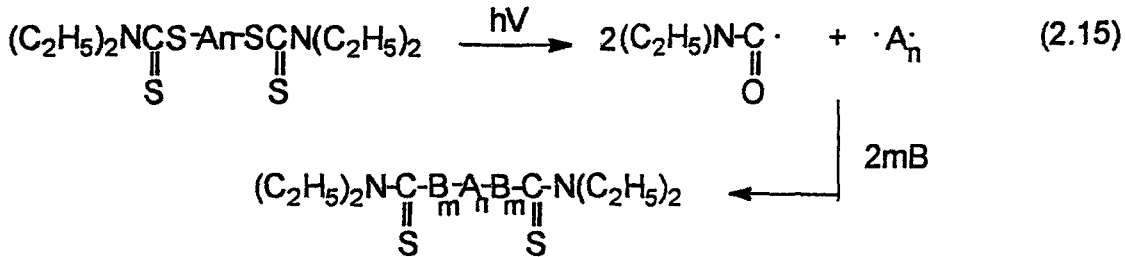
Başlatıcıların uç grupları, bir polimer zincirine ilave edilebilir. Böylece, polistiren–blok–poli(oksoetilen glikol)–blok–polistiren, polioksoetilenlikol'ün hidroksil grupları ile perkarbonatın reaksiyonu sonunda oluşan bileşiğin ısısal olarak stiren polimerizasyonunu başlatabilen radikalleri vermesi ile sentez edilebilir. [18]

Bir diğer yaklaşımda, başlatıcı–transfer (inifer) gruplar ve başlatıcı–sonlandırıcı (initer) gruplar olarak tanımlanan başlatıcı–transfer–sonlandırıcıların (iniferter) kullanılmasını esas alır.

Isısal başlatıcı olarak tetractil (triyum) disülfid alınarak α,ω iki fonksiyonlu oligomerler aşağıda gösterildiği şekilde elde edilir.



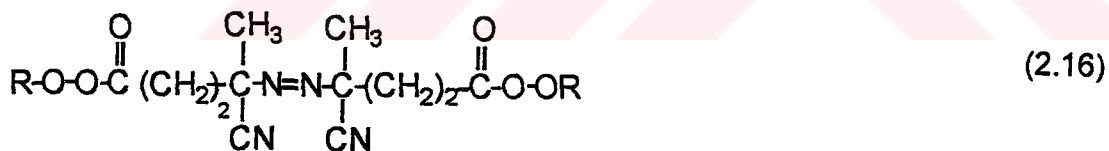
S-A bağı fotokimyasal olarak bölünebilir. İkinci adımda bu oligomerler ikinci bir monomer varlığında fotokimyasal bozunmaya uğratılırlar.



Monomer B'nin zincir büyümesi (ilerlemesi) sadece makroradikalde oluşur. Mikroradikaller ise zinciri sonlandırır.

Fonksiyonel grup taşıyan prepolimer sentez etmek için diğer bir teknik, en az iki farklı başlatıcı grubuna sahip radikalik başlatıcılar kullanmaktır. Bu gruplar, peroksit ve azo gibi farklı türde olabileceği gibi aynı türde fakat farklı bozunma hızında olabilirler.

Azo ve peroksit fonksiyonlarını içeren başlatıcıların genel formülü,



R=t-butil, benzol, p-nitrobenzol veya m-klorobenazol

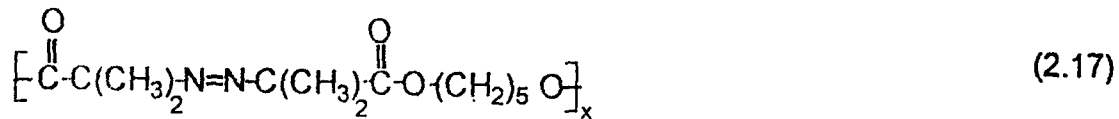
Bu tür başlatıcılar metilmetakrilat içeren blok kopolimerlerin sentezinde kullanılmaktadır.

2.1.6.2. Polibaşlaticılar

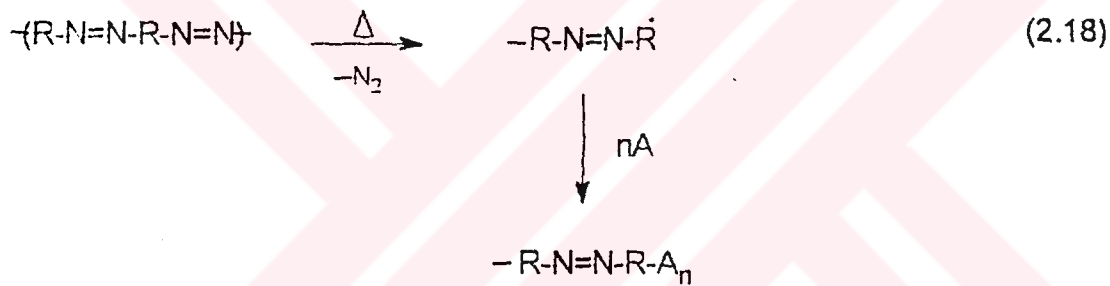
Başlatıcı grupların zincir sonunda olmasından ziyade, zincir içinde bulunduğu poliazo türevleri gibi polibaşlatıcılar blok kopolimerlerin sentezi için

kullanılabilir. Bu tür başlatıcıların genel formülü; $(R-N=N-R-N=N)_x$ R, düşük molekül ağırlığında bir grup veya sentez edilecek blok kopolimerin bir segmenti olabilir.

R grubunun küçük bir grup olduğu polibaşlatıcıya örnek olarak poliazoester verilebilir.

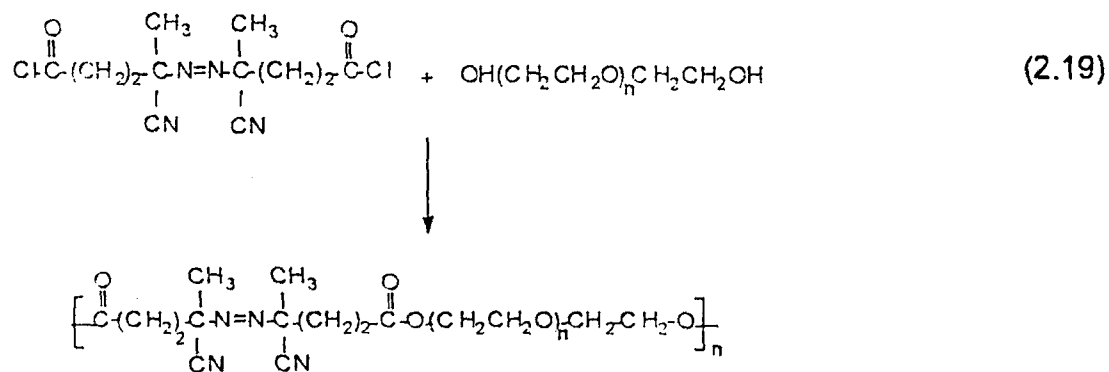


Bu polibaşlatıcı ilk adımda, aşağıda gösterildiği şekilde, kısmi bozunmaya uğrayarak ortamdaki monomerin polimerizasyonunu başlatır.



Azo gruplarının ikinci bir monomer varlığında bozunmaları blok kopolimer oluşumuna yol açar.

R grubunun, hidroksil sonlu polietilenoksidin 4,4'-azo-bis(4-siyano valery klorid) ile birleştirilmesiyle elde edilen polibaşlatıcıya örnek aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



2.1.7. Polimerlerin Fotokimyasal ve Mekanik Bölünmeleri

Polimer zincirleri büyük bir kuvvet uygulanarak kırıldığı zaman oluşan makroradikaller blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Bu mekanik proses, makroradikalleri oluşturmak için yüksek hızda karıştırmayı ve ultrasonik dalgaların kullanılmasını gerektirir.

Vinil monomerler ile N-nitroso peptit zincirlerin kopolimerizasyonu ile blok kopolimerler fotokimyasal olarak sentez edilebilirler. Bu polimerler UV ışınlarına maruz bırakıldığında monomerlerin fotokimyasal polimerizasyonunu başlatan azo gruplarını oluştururlar.

2.1.8. Yaşayan Radikaller

Yaşayan radikallerin kullanımıyla blok kopolimer sentezi, bazı polimerlerin monomerlerinde çözünür olmaları ve bulk veya radikal ile reaksiyona girmeyen inert bir solventte polimerleştirildiklerinde makroradikallerin üretilmesine dayandırılmıştır.

Örnek olarak, metilmetakrilatın bir hidroalkolik ortamdaki polimerizasyonu sırasında makroradikallerin oluştuğu rapor edilmiştir. [19]

Oluşan makroradikallerin zincir içersinde kalması (kafes etkisi) yüksek çözelti viskozitesi ile sağlanmıştır. Makroradikallerin bir sonraki polimerizasyonu başlatabilme kabiliyetleri, monomerin çözelti içersinde dağılmasını kontrol eden ortamın akıcılığına bağlıdır.

Bu türlü bir sisteme, akrilonitril ilave edildiğinde oluşan blok kopolimer, polimer zincirinin radikal üzerindeki kafes etkisinin bir kanıtıdır.

Serbest radikal mekanizması ile blok kopolimer sentez yöntemleri, çok sayıda monomerin serbest radikal mekanizması ile polimerleştirilebilmesi ve özellikle anyonik mekanizma ile polimerleştirilemeyen polar monomerlerinde bu yolla polimerleştirilebilmesinden dolayı çok çeşitli blok kopolimer sentezine imkan sağlar.

Bununla beraber, bu yöntemler sonuç ürünün yapısında, düzenlenmesinde ve molekül ağırlığında genelde polidispers, etkili rol oynarlar. Ayrıca sentez edilen blok kopolimer önemli oranda homopolimerde içermektedir.

2.2. Polimerizasyon Mekanizması Değişimiyle Blok Kopolimer Sentezi

2.2.1. Anyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm

Bu yaklaşım, dönüşüm teknolojisinde yaygın bir şekilde uygulanan bir prosestir.

Temelde, anyonik olarak polimerleşebilen monomerlerin (stiren, dienler vs) ve serbest radikal polimerleşebilen monomerlerin (akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitriller ve diğer vinil monomerler) blok kopolimerleri bu yöntemle hazırlanabilir.

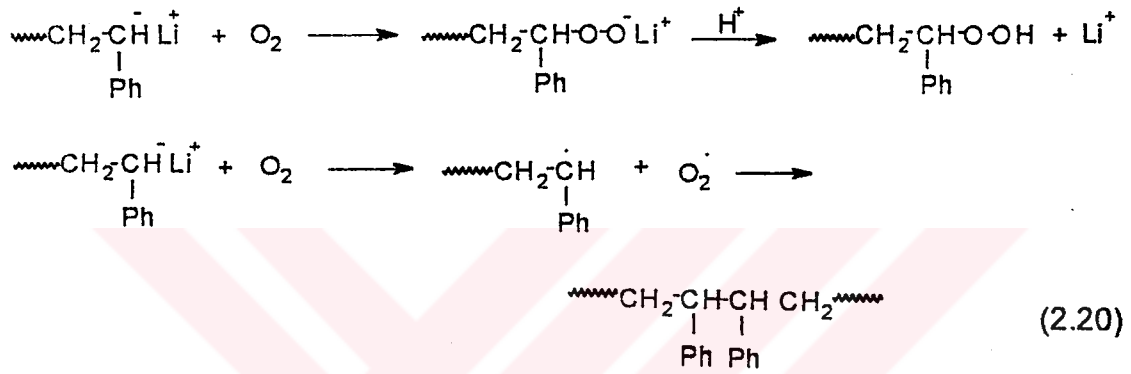
Bu prosesin önemli bir özelliği, sonuçta elde edilen blok kopolimerin tüm yapısının, anyonik başlatıcının fonksiyonalitesi ve radikal proseste alınan belirli monomerin sonlanma şekli ile saptanabilmesidir. Uygun bir şekilde seçilmiş bileşimlerle, di, tri ve multi-blok kopolimerler hazırlanabilir.

İlk çalışmalarda, anyonik büyüyen zinciri radikale dönüştürebilmek için iki metod uygulanmıştı; (1) Oksijenle fonksiyonlandırma [20,21] veya (2) azo [22,23]

yada peroksi bileşikleri ile sonlandırma [24]

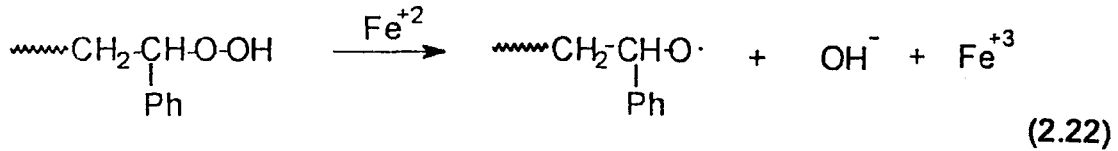
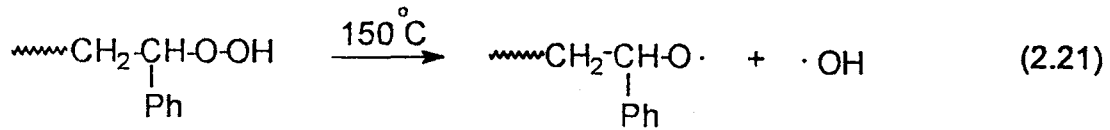
Örnek olarak, yaşayan polistiren zincirleri, hidroperoksit uç grupları oluşturmak için oksijen ile reaksiyona sokulur.

Oksijene elektron transferi ile oluşan birleşme reaksiyonları sonucunda fonksiyonel grup içermeyen polimer zincirlerinin oluşumu aşırı oksijen kullanımıyla önlenabilir.



Isıtma veya polimerik hidroperoksit ile demir (II) sülfat'ın reaksiyonu (redoks sistem) ile ikinci bir monomer varlığında blok kopolimerler sentez edilmiştir.

Blok kopolimerlerin yanısıra özellikle hidroksil radikalın oluştuğu ilk durumda homopolimer oluşumuda gözlenmiştir.



Peroksi gruplarını oluşturmak için kullanılan bir diğer teknik [24] yaşayan polistiren ve poliizoprenin 4-4'bromometil-dibenzolperoksit ile deaktivasyonunu

Yöntemlerin herikisinde de sonuçta azo gruplarının polimere bağlanmasına rağmen, C^{14} izotopu içeren nitril gruplarının bulunduğu AIBN kullanılarak [23] yapılan sonlanma reaksiyonu incelendiğinde (b) yolunun daha baskın olduğu görülmüştür.

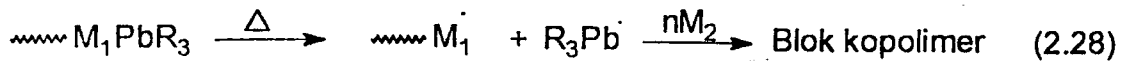
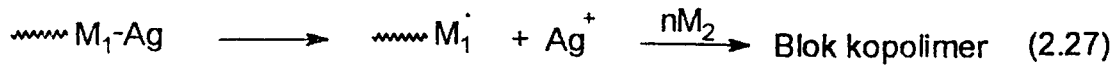
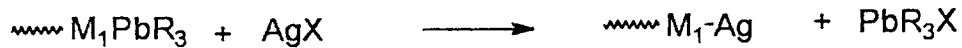
Sonuç, ürün, vinilklorür ve metilmetakrilatın polimerizasyonunu başlatacak olan polimerik radikaller (makroradikaller) verir.

Diğer bir çalışmada, Abadie [26] sonlandırıcı olarak AIBN'in $COCl$ türevini aynı proste kullanmıştır. Önemli miktarda başlangıç homopolimeri ile birlikte blok kopolimerler sentez etmiştir.

Dönüşüm reaksiyonlarına diğer önemli bir yaklaşımda son yıllarda Y.Yağcı tarafından geliştirilmiştir [27]. Bu çalışmada organometalik bir başlatıcı kullanılarak anyonik segmentlerde azo grupları oluşturulmuştur.

Diğer bir yaklaşım, kararsız karbon-metal bağlarının anyonik yaşayan polimer zincirine eklenmesidir [28].

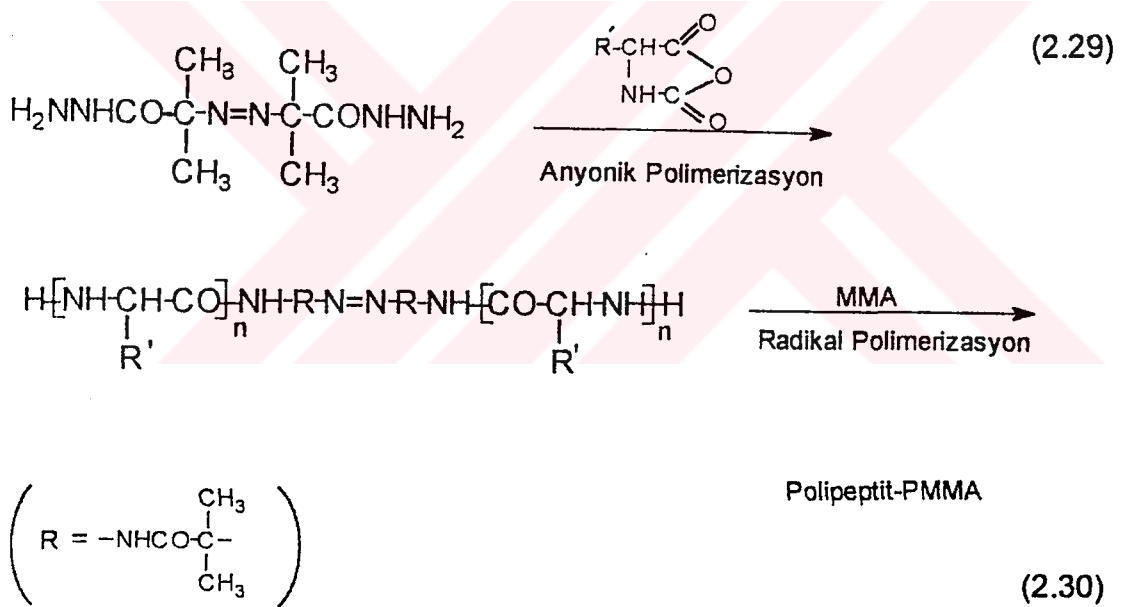
Richards ve ekibi [29] izopren ve stireni anyonik yaşayan mekanizma ile polimerleştirdikten sonra, sonuç polimeri trialkil kurşun halojenür ile reaksiyona sokmuşlardır. Kurşun içeren polimerler, $AgNO_3$, $AgCN$ ve $AgClO_4$ gibi çözülebilir gümüş tuzları ile reaksiyonda yada ısısal olarak başlatıcı radikallerini vermek üzere bozunabilirler.



Anyondan radikale dönüşümün verimini arttırmanın bir yolu; gümüş tuzu ile yapısında kurşun bulunan polistiren arasındaki reaksiyonu geciktirici crown eter gibi kompleks oluşturuıcı maddeler kullanarak polimerik radikal oluşumu arttırmaktır. Bununla beraber trialkil kurşun fonksiyonlu poliizoprendeki karbon-kurşun bağının ısısal olarak homolitik bölünmesi, yüksek verimli blok kopolimer eldesinde iyi bir yöntemdir [28].

Valsova [30] ve ekibi, polipeptit ve polimetilmetakrilatın blok kopolimerlerini sentez etmiştir.

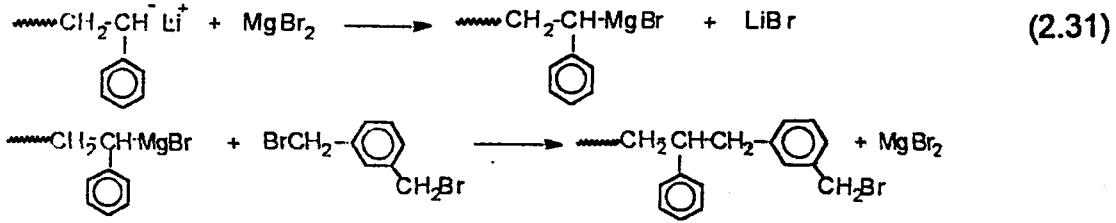
Azo grubu içeren polipeptit polimerleri MMA'nın blok kopolimer vermek üzere radikal polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



Eastmod [31] anyonik polimerizasyon yöntemi ile brom sonlu polistiren sentez etmiş ve daha sonra vinil monomerlerin $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ ile radikal polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanmıştır. Brom sonlu polistiren, stirenin anyonik polimerizasyonunun Grignard reaktifi kullanılarak sonlandırılmasıyla hazırlanmıştır.

Bu makrobaşlatıcıların kullandıkları serbest radikal polimerizasyonları dimanganez dekakarbonil (Mn_2CO_{10}) varlığında gerçekleştirilmiştir.

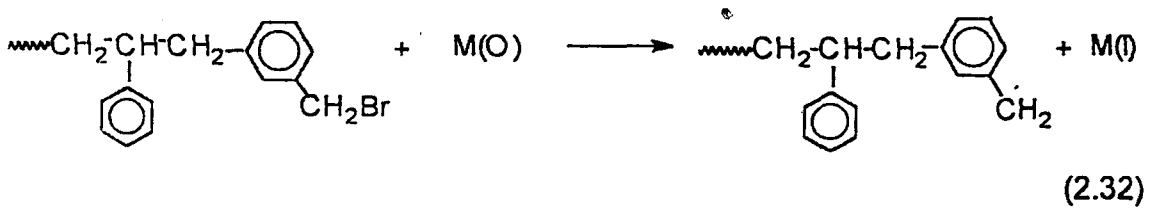
Makrobaşlatıcıdan radikal oluşumu aşağıda gösterilmiştir. Oluşan radikaller ortamdaki monomerin polimerizasyonunu başlatırlar.



Eastmod, anyonik polimerizasyon yöntemi ile brom sonlu polistiren sentez etmiş ve daha sonra vinil monomerlerin Mn_2CO_{10} ile radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Brom sonlu polistiren, stirenin anyonik polimerizasyonunun Grignard reaktifi kullanılarak sonlandırılmasıyla hazırlanmıştır.

Bu makrobaşlatıcıların kullandıkları serbest radikal polimerizasyonları, dimanganez dekakarbonil (Mn_2CO_{10}) varlığında gerçekleştirilmiştir.

Makrobaşlatıcıdan radikal oluşumu aşağıda gösterilmiştir. Oluşan radikaller ortamdaki monomerin polimerizasyonunu başlatabilirler.



$M(I) = Mn_2(CO)_{10}$ 'un fotolizi ile üretilen sıfırıncı oksidasyon kademesindeki manganez.

2.2.2. Katyonik Mekanizmadan, Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm

Anyondan radikale dönüşüme ek olarak, katyondan radikale dönüşen reaksiyonları da son zamanlarda vinil eterleri, stiren ve isobutileni içeren yaşayan katyonik polimerizasyon sistemlerinin geliştirilmesiyle önem kazanmıştır.

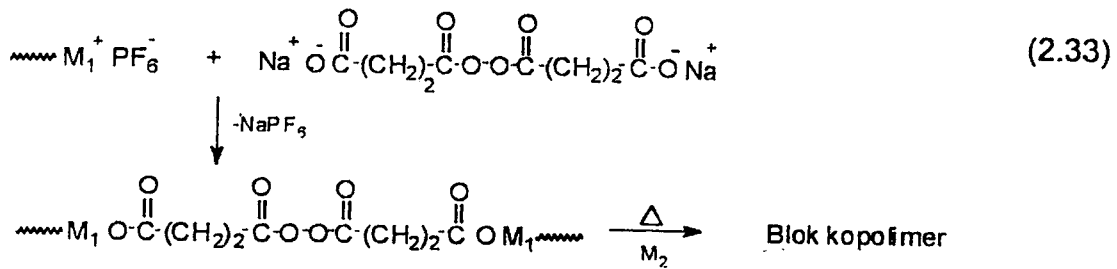
Yöntem, az miktarlardaki aktif karbenyum iyonları ile büyük miktarda deaktif kovalent türler yada deaktif onyum iyonları arasındaki hızlı bir denge oluşumuna dayanmaktadır.

Son yıllara kadar, makrobaşılatıcıların hazırlanmasında, herbir polimer zincirinin fonksiyonel grup içerebilmesi için gerekli olan yaşayan polimerizasyon koşullarına tam anlamıyla THF polimerizasyonu uygunluk gösterdiğinden dolayı bugüne kadar rapor edilmiş katyondan radikale dönüşüm mekanizmasının çoğunda katyonik segment olarak poliTHF alınmıştır.

Bu tip dönüşüm mekanizmasına ilk örnek, peroksit gibi radikal polimerizasyon başlatıcısının pTHF zincirlerinin merkezinde oluşturulmasıdır. Bilindiği gibi bu polimer ısıtıldığı zaman iki radikalik polimer zinciri verir.

Burgess [32], yaşayan pTHF zincirinin süksinik asit peroksidin sodyum tuzu ile sonlandırma reaksiyonunun peroksi uç grup içeren pTHF verdiğini rapor etmiştir.

Bu polimerler, AB ve ABA tipi blok kopolimer sentezi için uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



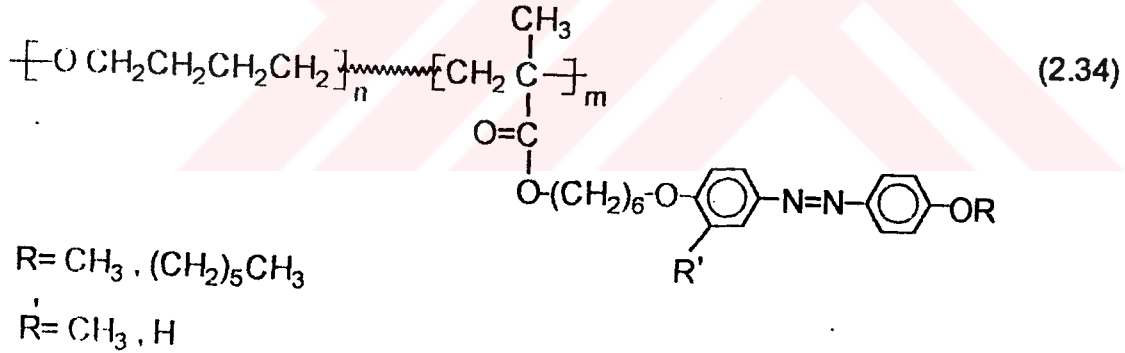
Bu konuda en son gelişme, fonksiyonel azo başlatıcıların kullanılması ile olmuştur.

Yağcı [33,34], THF'in nükleofilik iyon içermeyen gümüş tuzu varlığında 4,4'-azobis (siyanopentanoilklörür) ile başlatılan katyonik halka açılma polimerizasyonu ile, zincir ortasında azo grubu içeren pTHF sentez etmiştir.

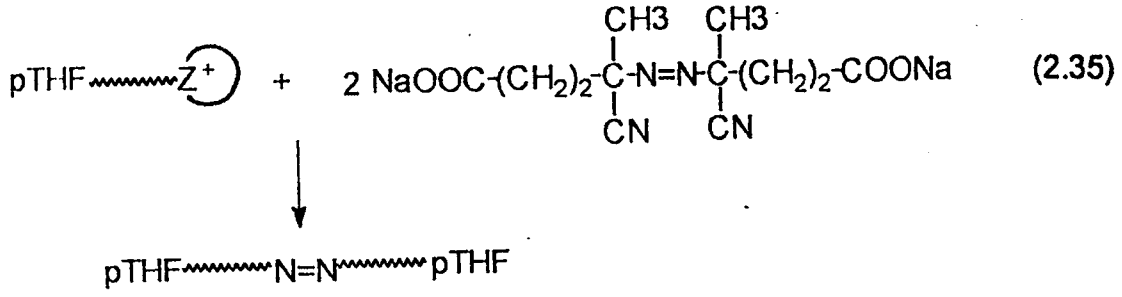
Spektroskopik çalışmalar, bu yöntemle elde edilen polimerlerin, zincir başına bir azo grubu içerdiğini göstermiştir.

Azo grubu içeren pTHF, daha sonra stirenin kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Bu yöntem ile, kristal ve sıvı kristal segmentler içeren yeni blok kopolimerler [35] sentez etmek mümkün olmaktadır.



Azo fonksiyonu, aynı zamanda sonlandırma aşamasında da pTHF segmentlerine ilave edilebilir [36]. Azo grupları, stiren ve etilmetakrilat varlığında 60°C'nin üzerinde ısıtıldığında ilgili blok kopolimerleri oluşturmak için makroradikaller verir. Oluşan blok kopolimerler iyonik mekanizma ile elde edilen pTHF ve radikal mekanizma ile elde edilen stiren ve metilmetakrilat segmentlerini içerir.

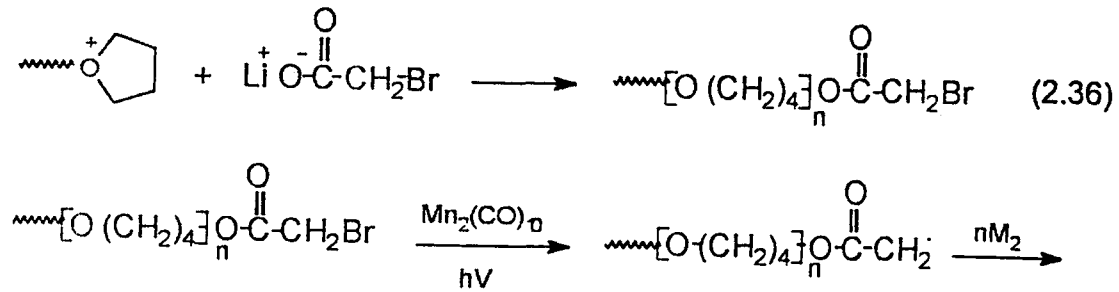


Stiren, ϵ -kaprolakton ve THF'in kationik polimerizasyonları, gümüş tuzları varlığında benzoil peroksidin klorometil türevi kullanılarak başlatılmış ve peroksit içeren polimerler elde edilmiştir.

CBr_3 gibi fotoaktif uç gruplar, lineer blok kopolimerlerin sentezinde serbest radikal kaynağı olarak kullanılabilirler.

Bu yaklaşım, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ veya $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gibi bir metal-karbonil bileşiğinin görünür bölgede bir kromofor grup gibi davrandığı sistemlerle ilgilidir.

Bu yöntemde [37], bromasetik asidin sodyum tuzu ile sonlandırılan pTHF'in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ varlığında aydınlatılmasıyla oluşan makroradikal vinil monomerlerin blok kopolimer sentezinde kullanılmıştır.

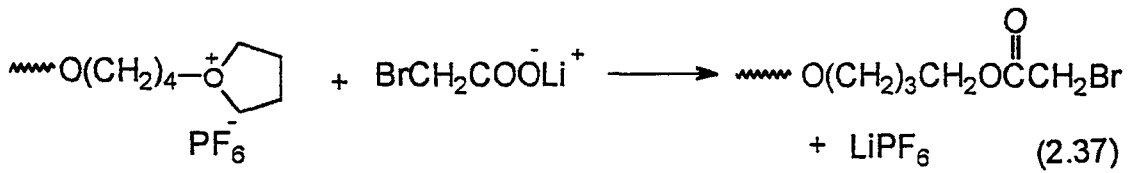


Blok kopolimer

Bu özel dönüşüm yönteminin en büyük avantajı, ilk adımda yaşayan polimerizasyon sistemini içermesi ve ortamda hiçbir küçük radikalin bulunmamasıdır.

Kasyonikten radikale dönüşüm mekanizması aynı zamanda pTHF'in önce kasyonik polimerizasyon ile sentez edilmesi ve daha sonra stiren veya metilmetakrilatın radikal polimerizasyonu için kullanılmıştır.

Kasyonik olarak hazırlanan yaşayan pTHF zincirine fonksiyonel brom grubunu katmak için polimerizasyon lityumbromasetat'ın ortama ilavesiyle sonlandırılmıştır.



THF'in kasyonik polimerizasyonu 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) varlığında gerçekleştirilirse, polimerizasyon derecesini düşüren zincir transfer reaksiyonları olur ve sonuçta fotoaktif gruba sahip olan ve olmayan pTHF zincirleri oluşur.

Polimerin, UV ışınları ile fotokimyasal uyarılması, bir makroradikal ile benzoil radikallerinin oluşumuna neden olur. Oluşan heriki radikalde stiren ve metilmetakrilat gibi vinil monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilirler. Sonuçta homopolimer (benzoil radikallerinin başlatmış olduğu) ve blok kopolimerin bir karışımı elde edilir.

2.2.3. Radikalik Mekanizmadan Kasyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Bu konuda ilginç bir örnek, azo-benzoin başlatıcıları kullanılarak elde edilen fotoaktif polimerler ile başarılmıştır. [38]

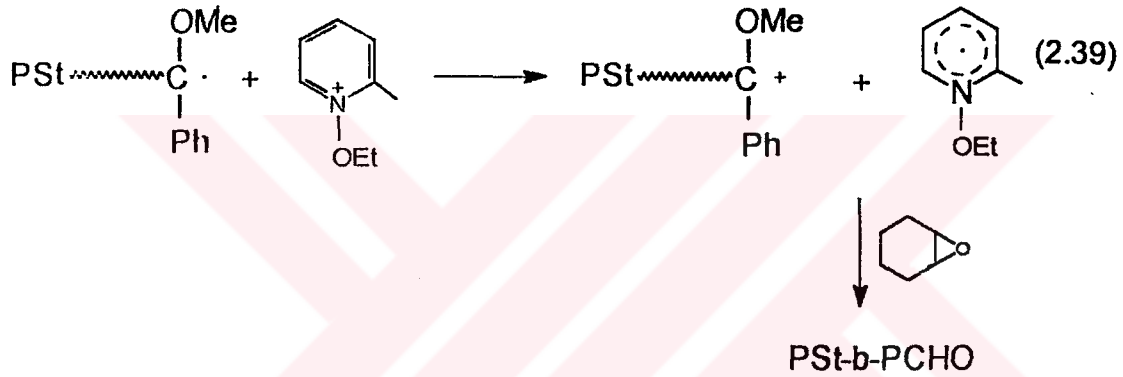
Bilindiği gibi, elektron veren radikallerin ilgili kasyonlara yükseltgenmesi, epoksit, siklik eter ve alkilvinil eter gibi bileşiklerin kasyonik polimerizasyonlarını

başlatmak için kullanılabilir.

Yükseltgen madde olarak genelde onyum tuzları [39] ve pridinyum tuzları tercih edilir [40].

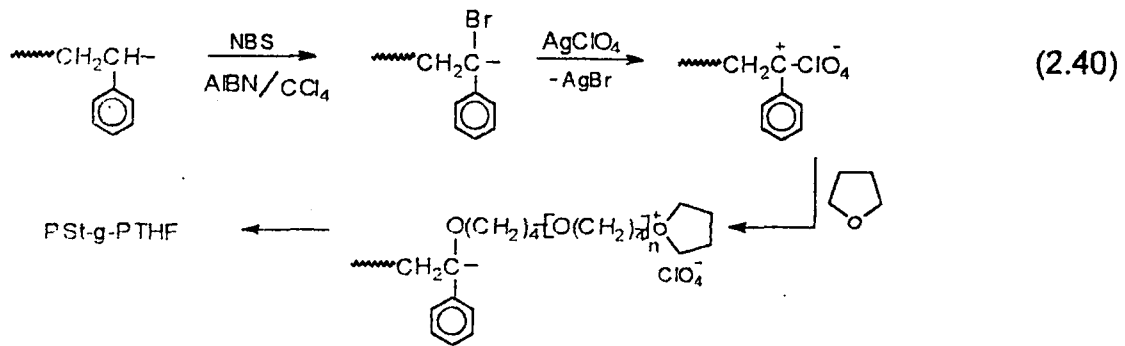


Sikloheksenoksit gibi katyonik polimerleşebilen bir monomer varlığında, pridinyum tuzu ile benzoin uç grupları içeren polimerler aydınlatıldığında farklı kimyasal yapıya sahip blok kopolimerler oluşur.

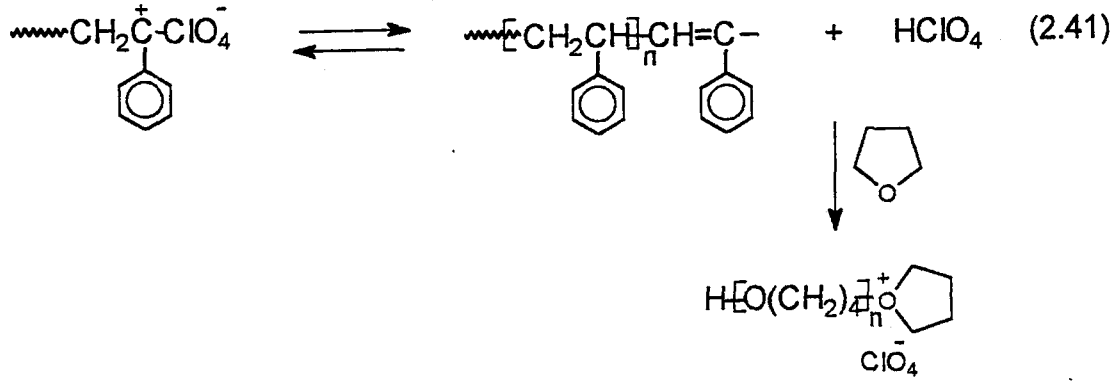


Blok oluşumu, prepolimerin moleküler ağırlığındaki büyük değişim ile IR ve NMR analiz sonuçları değerlendirilerek saptanmıştır.

Cai ve Yan [41] N-bromosüksinik asit ile bromlama reaksiyonuyla α -bromo polistiren hazırlanmıştır. Daha sonra bu makrobaşılatıcı AgClO_4 varlığında THF'in katyonik polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



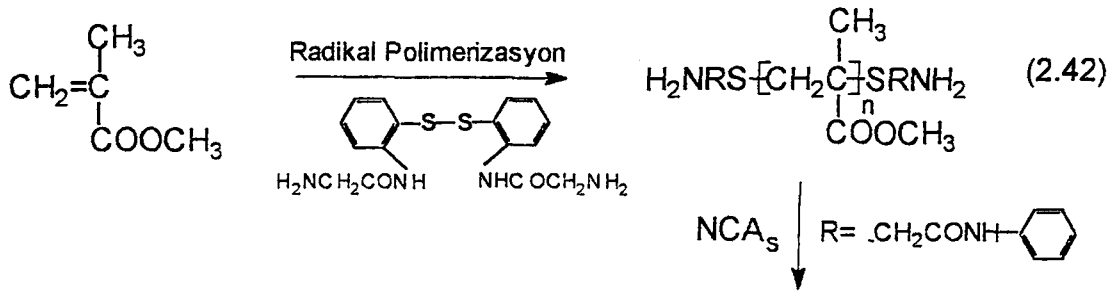
0°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan polimerizasyonlarda reaksiyon sıcaklığının artması graft oluşumunu artırır. Bununla beraber, 0°C'nin üzerinde graft oluşumu azalır. Bunun nedeni, daha yüksek sıcaklıkta β -proton eliminasyon reaksiyonunun gerçekleşmesidir.



2.2.4. Radikalik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Valsova ve ekibi [30] amino uç gruplarını içeren polimetilmetakrilat sentezi için, bis (2-glisilamino fenol) disülfid gibi iki fonksiyonlu bir başlatıcıyı MMA'ın radikal polimerizasyonu için kullanmıştır.

Amino uç grupları, aktif büyüyen zincirin sonlandırılması sırasında zincirin heriki ucunda da oluşturulur. Bu amino uç grupları içeren pMMA, ABA tipi polipeptit-polimetilmetakrilat-polipeptit sentezi için amino asit N-karboksianhidrit (AANCAs)'in anyonik polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



Polipeptit-Polimetilmetakrilat-Polipeptit

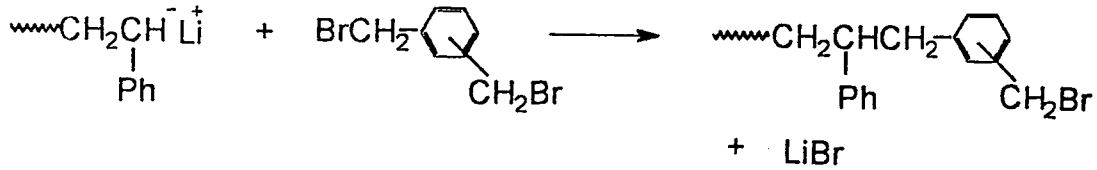
Aynı zamanda, radikalden anyonik prosese dönüşüm [42] α -asetoksi stiren ve stirenin radikal kopolimerizasyonu ve sonrasında BuLi varlığında MMA'nın anyonik polimerizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Kopolimerde, asetat grubunun hidroksil grubuna dönüşümü %90 verimle başarılmıştır.

2.2.5. Anyonik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya Dönüşümü

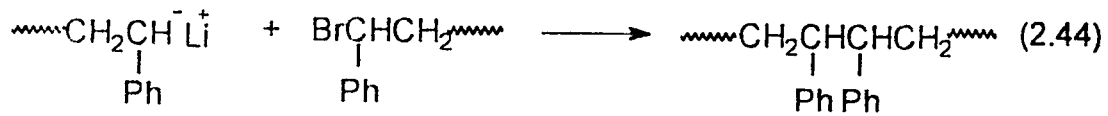
Anyonikten katyonığe dönüşüm reaksiyonları, blok kopolimer hazırlanmasında başarıyla uygulanmaktadır.

Bu dönüşüm reaksiyonlarının en büyük avantajı hem anyonik hemde katyonik hazırlanabilen blok kopolimerlerin yaşayan polimerizasyon koşulları altında hazırlanabilmesidir.

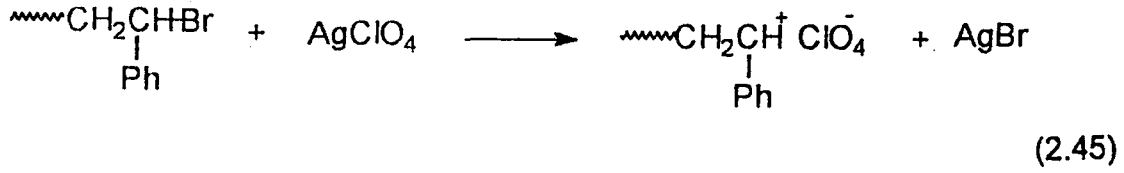
Richards ve ekibi [43,44] ksilendibromid veya brom ile yaşayan polistiren zincirinin direkt reaksiyonu ile brom sonlu polistiren hazırlamıştır.



Yarışan reaksiyon olan Wurtz birleşme reaksiyonlarının Grignard bileşiği kullanarak önlendiği bulunmuştur [45]. İstenilen brom sonlu polistiren %95'in üzerinde bir verimle elde edilmiştir.

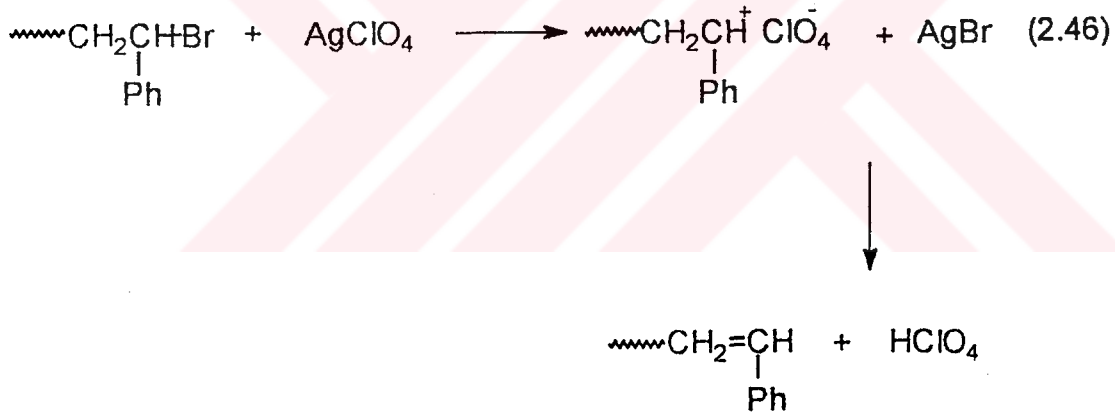


Fonksiyonel brom grubunu içeren polistiren uygun gümüş tuzları ile reaksiyonda karbokasyon ara ürünü üzerinden blok kopolimer sentezinde kullanılmıştır.



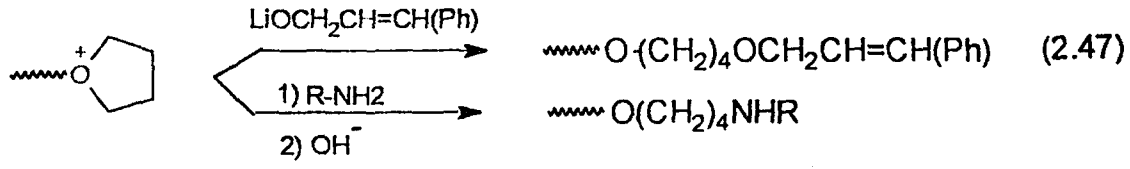
Dar molekül ağırlık dağılımına sahip blok kopolimerler elde edilmesine rağmen, β -proton eliminasyon reaksiyonlarından dolayı düşük sıcaklıklarda bile yüksek verimde anyonikden katyoniğe dönüşüm gerçekleştirilememiştir.

Halojenleme prosesinde, ksilendibromid kullanılarak β -proton eliminasyonu ile sonlanma önlenabilir. Bununla beraber, dönüşümün verimi artmamıştır.

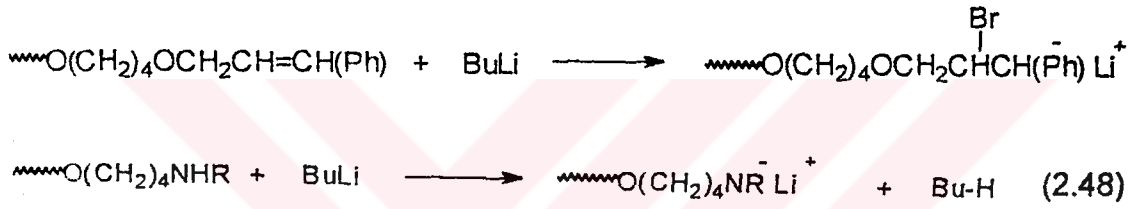


2.2.6. Katyonik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Richards ve ekibi [46] yaşayan poliTHF zincirini, stirol ünitesine sahip bir alkolün lityum tuzu veya primer amin ile sonlandırarak güçlü bir nükleofille reaksiyon verebilen uç gruplar içeren polimer sentez etmişlerdir.



Butillityum ile reaksiyonda bu uç gruplar sırasıyla sekonder anyon ve alkali metal tuzuna dönüştürülebilir. Bu uç gruplar, blok kopolimer sentezi için ikinci bir monomerin polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılabilirler.



Wilczek, Mışra ve Kennedy [47] dönüşüm reaksiyonları kavramını, PIB-siloksan'ın di ve multi-blok kopolimerlerini sentez etmek için makrobaşılatıcı tekniğini kullanarak geliştirmiştir.

Makrobaşılatıcı, butillityum kullanarak, hidroksil sonlu PIB'in alkoksida dönüştürülmesiyle hazırlanmıştır. Bu makrobaşılatıcı, hekzametilsiklotrisiloksan monomerinin anyonik halka açılma polimerizasyonunda kullanılmıştır.

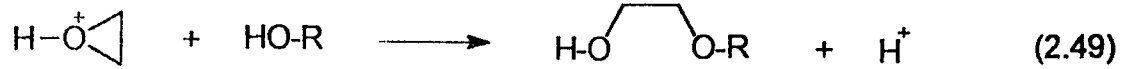
2.3. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer Sentezi

Son yıllarda, blok kopolimerler malzeme biliminde büyük bir önem kazanmışlardır. Blok kopolimerler meydana geldiği segmentlerin homopolimerlerinden farklı mekanik özellikler gösterebilirler. Farklı bileşimde ve

farklı moleküler ağırlık dağılımına sahip elemanlardan oluşan blok kopolimerlerin sentezi son yıllarda önem kazanmıştır. Anyonik polimerizasyon gibi tek tip ilerleme türleri (merkezleri) içeren klasik metodlar belirli tipte monomerlerle sınırlandırılmıştır. Farklı ilerleme türleri içeren transfer reaksiyonları monomerlerin çok çeşitli bileşimlerine imkan verirler.

Oksarin'in katyonik polimerizasyonu, hidroksil grubu içeren bileşikler varlığında aktive edilmiş monomer (AM) mekanizması ile gerçekleştirilmiştir.

AM mekanizması aşağıda gösterildiği şekilde ifade edilebilir.



Böylece, ilerleme aşaması protonlanmış (aktive edilmiş) monomer ile nötral büyüyen makromoleküldeki nükleofilik kısım arasındaki reaksiyonunu içerir.

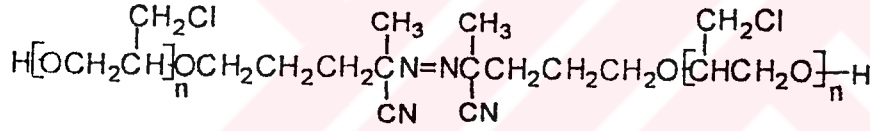
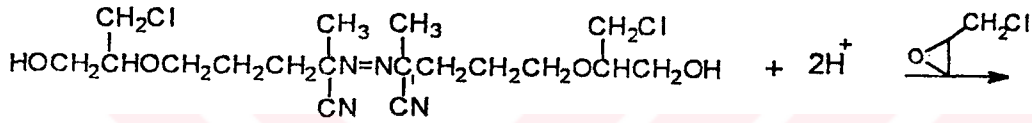
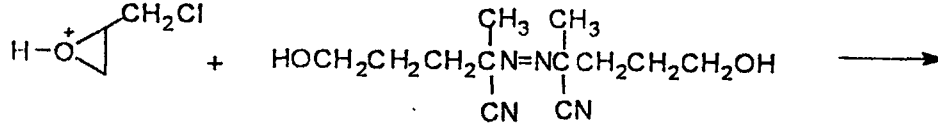
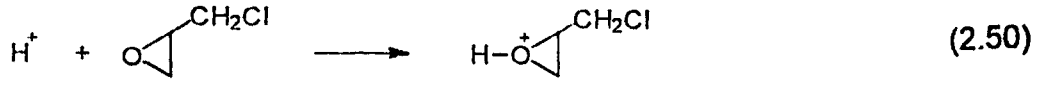
Epiklorhidrin gibi oksiron ve substütiye oksiron'un AM mekanizması ile polimerizasyonu literatürlerde yer almaktadır. Oksiron (etilen oksit) ve oksenon aynı halka kararlılığına sahiptir. Oksiron, okseton ve oksolon (THF) için halka kararlılıkları sırasıyla 114, 107 ve 23 kJmol⁻¹ dir. Bundan dolayı, reaksiyon koşulları kontrol edilerek oligomer içemeyen hidroksi sonlu poliokseton sentez edilebilir.

2.3.1. Aktive Edilmiş Monomer Mekanizmasını İçeren Dönüşümler

Aktive edilmiş monomer mekanizması ile polimerizasyon reaksiyonları dönüşüm reaksiyonlarının gelişmesinde etkili olmuştur.

Son yıllarda, Yağcı [48] bu prosesi dönüşüm reaksiyonlarına uyarlamıştır. Böylece, 4-4'-azobis (4-siyanopentanol), ana zincirde azo grubu içeren polimer

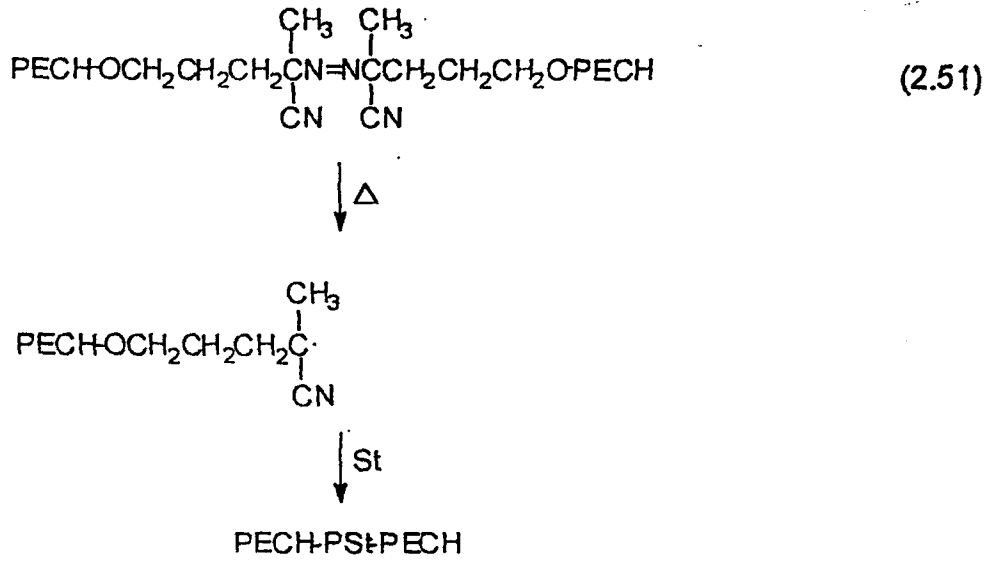
sentez etmek için, ECH'in aktive edilmiş monomer polimerizasyonunda kullanılmıştır.



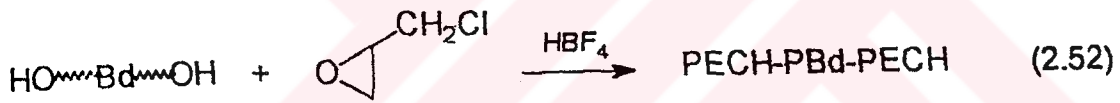
Polimerizasyon, katalizör içeren başlatıcı çözeltisine PECH'in yavaşça ilavesi ile gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon, basit diollerin (etilen-glikol gibi) varlığında yapılan reaksiyonlardan daha yavaştır ve etilenglikol ile başlatılmış polimerizasyonda tam bir dönüşüme ulaşmak için yeterli koşullar altında dahi sadece %28 dönüşüm olmuştur.

Bu yöntemle hazırlanan PECH, blok kopolimer sentez etmek için stirenin polimerizasyonunda kullanılmıştır.



Steward [49], serbest radikal mekanizmasıyla hazırlanan hidroksil sonlu polibutadienin ECH'in AM polimerizasyonunda makro-katalizör olarak kullanılmasıyla yüksek verimde blok kopolimer sentez edilebileceğini göstermiştir.



BÖLÜM 3 – DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

(a) Monomerler

Metil Metakrilat (MMA)

Hidrokinon inhibitörünü ortamdan uzaklaştırmak için %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edildi. Daha sonra destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorürde kurutma işleminden sonra vakum destilasyonu yapıldı. Orta fraksiyon toplandı ve buzdolabında 0°C'de saklandı. (46°C/100 mmHg)

Sikloheksenoksit (CHO)

Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden fraksiyonlu destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0°C'de saklandı. (k.n=131–133 °C/760 mm–hg)

(b) Çözücüler

Diklormetan (CH_2Cl_2)

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırayla destile su %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve tekrar destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra destilasyon yapılarak temizlendi/ (k.n. 40°C/760 mm–hg) 4–A moleküler elek üzerinden ışıktan korunarak saklandı.

Metanol

Metanol damıtılmadan kullanıldı.

(c) Başlatıcılar ve Fotouyarıcılar

N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat (EMP⁺)

Çalışmada Reichardt'ın [50] metodu ile sentezlenen piridinyum tuzu kullanılmıştır. Piridinyum tuzu sentezi için aşağıdaki yöntem izlenmiştir:

2-Metilpiridin N-oksit uygun çözücünde çözülerek, trietiloksonyum hekzaflorofosfat yardımıyla (EMP⁺) tuzunu vermek üzere alkillendirilir. Kristalik yapıdaki madde etanol çözeltisinden tekrar kristallendirilir (E.n. 89°C; verim:%35)

(d) Diğer Kimyasallar

Benzoin (Aldrich), Benzoin Metileter (Aldrich), saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV)

PERKIN-ELMER Lambda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı.

Fotoreaktör

Polimerizasyon deneyleri fotoreaktör kullanılarak (Applied Photophysics) APQ40 kullanılarak yapıldı. 350 nm dalga boyunda ışık yayan lamba ve 400 W'lık

güç kaynağı kullanıldı.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak saptandı. Çözücü olarak akış hızı 25°C'de 1 ml/dakika şeklinde ayarlanmış tetrahidrofuran kullanıldı. Polistiren standartlara göre kalibre edilmiş 10^4 Å⁰ ve 500 Å⁰ porozitelere sahip iki adet ULTRASTYRAGEL kolonları kullanıldı.

3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri

3.3.1. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle Benzoin ve α -Metilol Benzoin Metil Eter Sonlu Poliepioklorhidrin (PECH) Sentezi

Benzoin (B) ve α -Metilol Benzoin Metil Eter (MBME) sonlu PECH, Kubisa'nın yöntemi ile sentez edilmiştir. Buna göre; 1,14 gr (5.38×10^{-3} mol) Benzoinin (B) 4ml diklormetandaki çözeltisine 0,2 ml BF₃THF kompleksi eklendi. Bu çözeltiye 14,7 gr (0,162 mol) epiklorhidrin (ECH) 48 saat içinde oda sıcaklığında sabit karıştırma ile damla damla ilave edildi. 48 saat sonunda viskoz sıvı, katalizörü nötralize etmek için, %5'lik sulu NaHCO₃ ile yıkandı. Daha sonra reaksiyona girmeyen başlatıcı ve düşük molekül ağırlıklı PECH oligomerlerini ortamdan uzaklaştırmak için üç kere metanol ile yıkandı. Ayrılan polimer 24 saat oda sıcaklığında vakumda kurutuldu.

Aynı yöntem, α -metilol benzoin metil eter başlatıcı alınarak ECH'in polimerizasyonunda da kullanılmıştır.

3.3.2. Serbest Radikal Mekanizma İle Blok Kopolimer Sentezi

Benzoin türü uç gruplar içeren polimerler bir vinil monomeri varlığında aydınlatıldığında blok kopolimer ele geçer. Bu amaçla, belirli miktarda MBME içeren PECH ve metilmetakrilat (MMA) bir polimerizasyon tüpünde diklormetan içinde çözüldü. Havası alınan polimerizasyon tüpü 10^{-2} M fenantrenin n-hekzandaki çözeltisine daldırılarak 350 nm, 25°C'de belirli sürede aydınlatıldı. Oluşan polimerler metanolde çöktürüldü ve oda sıcaklığında vakumda kurutuldu.

3.3.3. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimerizasyon

Benzoin türü uç gruplar içeren PECH aydınlatıldığında oluşan makroradikaller $EMP^+PF_6^-$ varlığında katyona yükseltgenerek ikinci bir monomer varlığında blok kopolimer sentez edilebilir. Bu amaçla belirli miktarda prepolimer (B-PECH ve MBME-PECH) ve 1-etoksi-2-metil pridinyum heksaflorafosfat ($EMP^+PF_6^-$) bir polimerizasyon tüpünde diklormetan içinde çözüldü. Tüp içersindeki hava, azot gazı geçirilerek boşaltıldı. Havası uzaklaştırılan polimerizasyon tüpü, ($EMP^+PF_6^-$)'ın 350 nm'nin altındaki dalga boylarındaki absorpsiyonunu önlemek için, fenantrenin n-hekzandaki 10^{-2} M çözeltisi içine yerleştirilerek bir fotoreaktör de 350 nm 25°C'de belirli sürede aydınlatıldı. Oluşan polimerler metanolde çöktürüldü. Süzülen polimer oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

Yüzde dönüşüm aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{W}{M} \times 100$$

W = Elde edilen polimerin ağırlığı

M = Başlangıçta alınan monomerin ağırlığı

3.4. Analiz

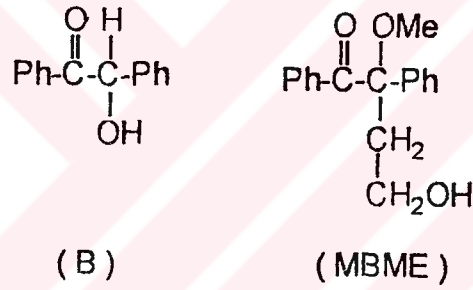
GPC kromatografileri, 4 kolonun (1000, 500, 100 ve 100 Å) bağlanmasıyla oluşan LKB 2150 HPLC kullanarak elde edildi. Solvent olarak THF kullanıldı. Rapor edilen eğriler RI ve UV ile elde edildi. H-NMR spektrumu, tetrametilsilan standart alınarak CDCl_3 çözeltisinde Bruker 200 AC spektrometresi kullanılarak rapor edildi. UV spektrumu Hewlett Packard 8452 A spektrometre ile rapor edildi.



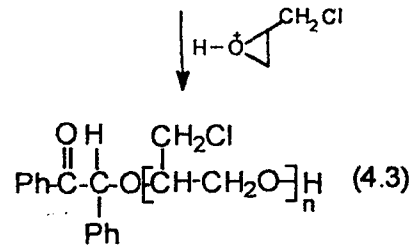
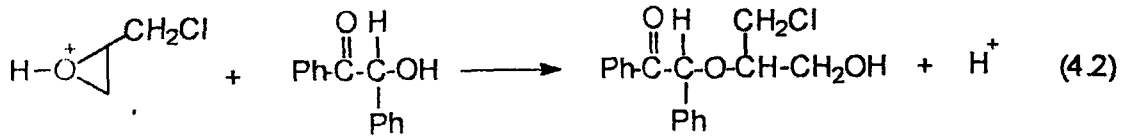
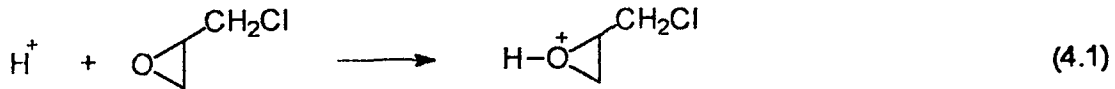
BÖLÜM 4 – SONUÇLAR VE TARTIŞMA

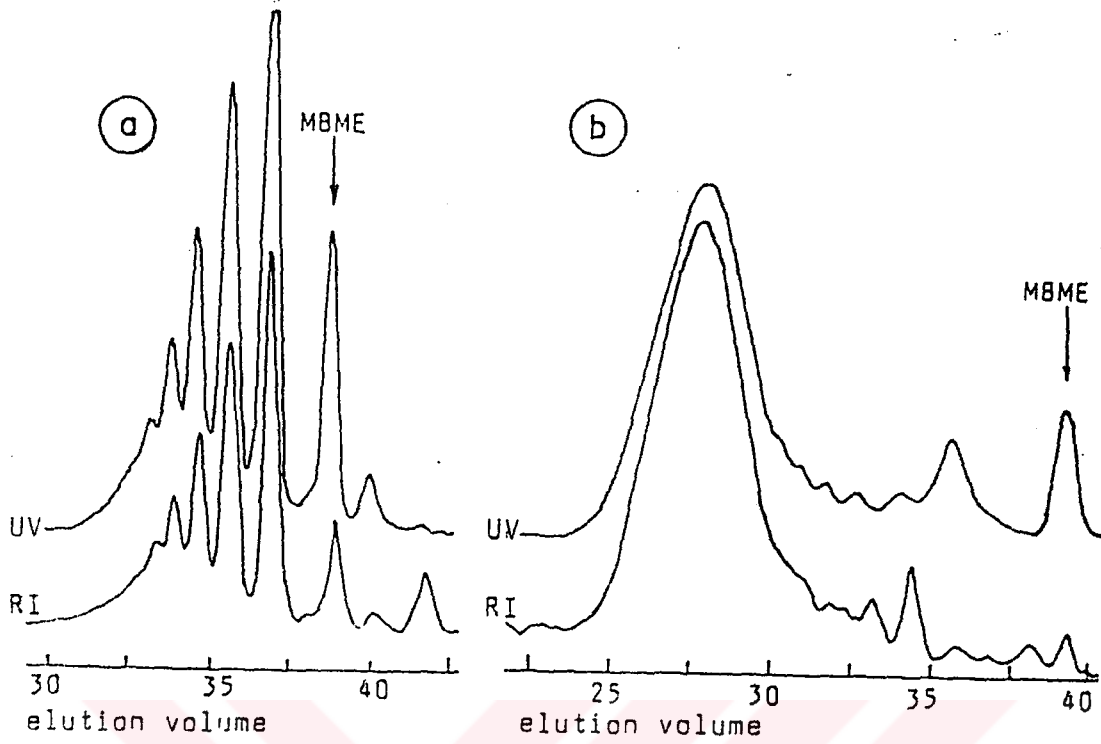
4.1. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonu İle PECH Sentezi

Çalışmada amaçlandığı üzere önce aktive edilmiş monomer polimerizasyon yöntemi ile yapısında fotoaktif gruplara sahip PECH sentez edilmiştir. Fotoaktif gruplar olarak, aktive edilmiş monomer polimerizasyonuna olanak sağlayacak şekilde OH gruplarına sahip Benzoin ve α -metilol-benzoin metil eter bileşikleri kullanılmıştır.

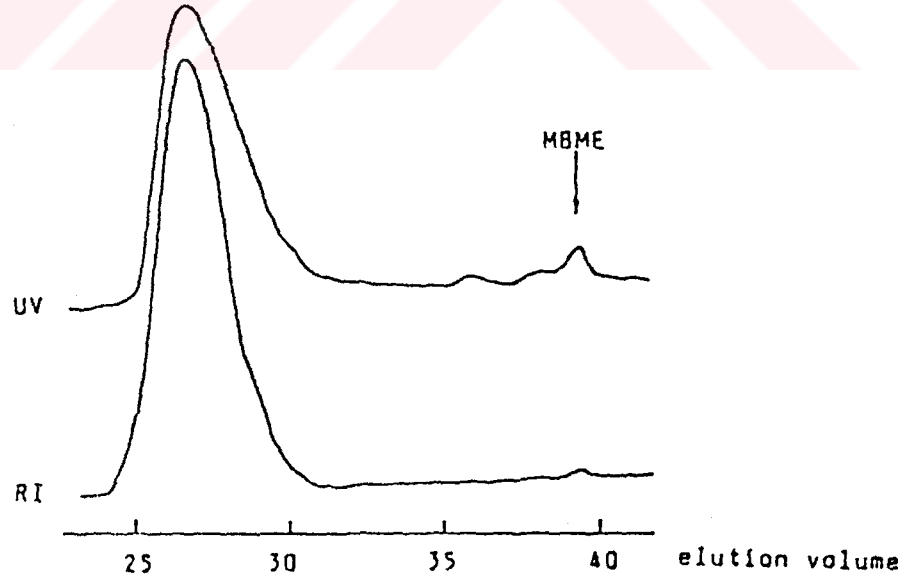


ECH, $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ kompleksi katalizi kullanılarak aşağıdaki mekanizmaya göre polimerleşmeye uğratılmıştır.

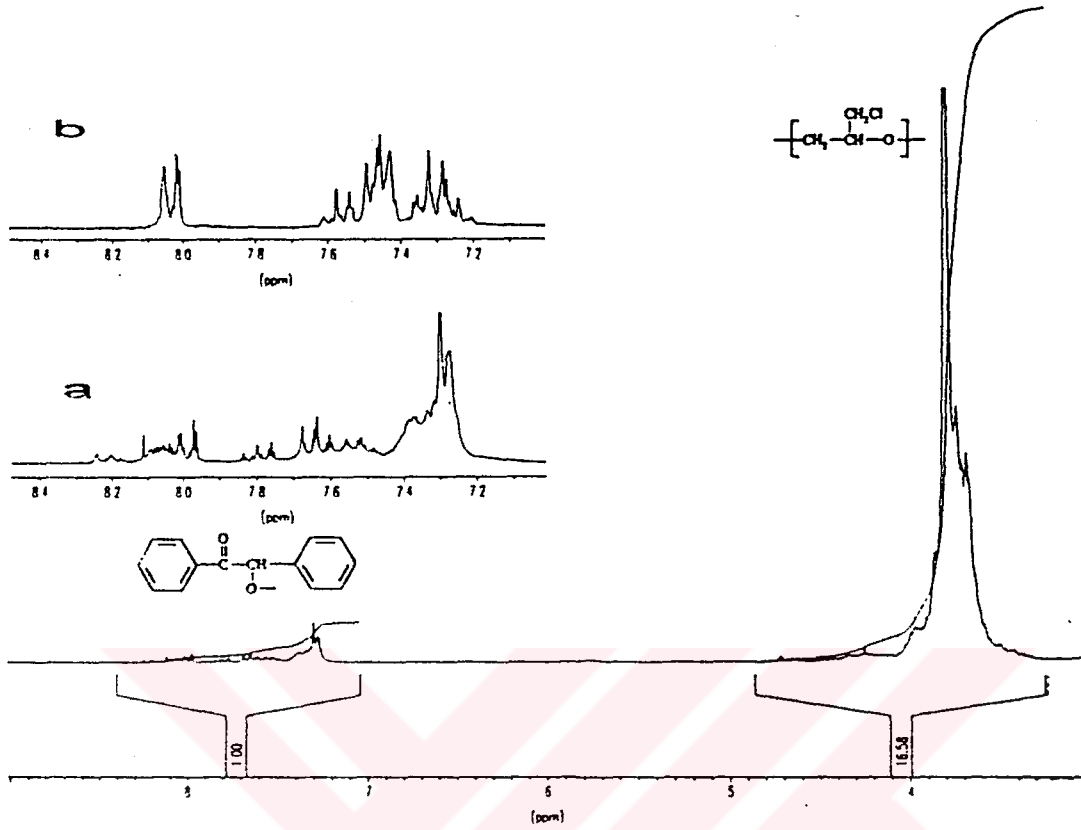




Şekil 4.1 : MBME varlığında ECH'in polimerizasyonundan elde edilen farklı dönüşümlerdeki reaksiyon karışımlarının Büyüklük Dağılım Kromatografileri (GPC)
 a) $[ECH] \text{ eklenen}/[MBME]_0=5$, b) $[ECH] \text{ eklenen}/[MBME]_0=25$

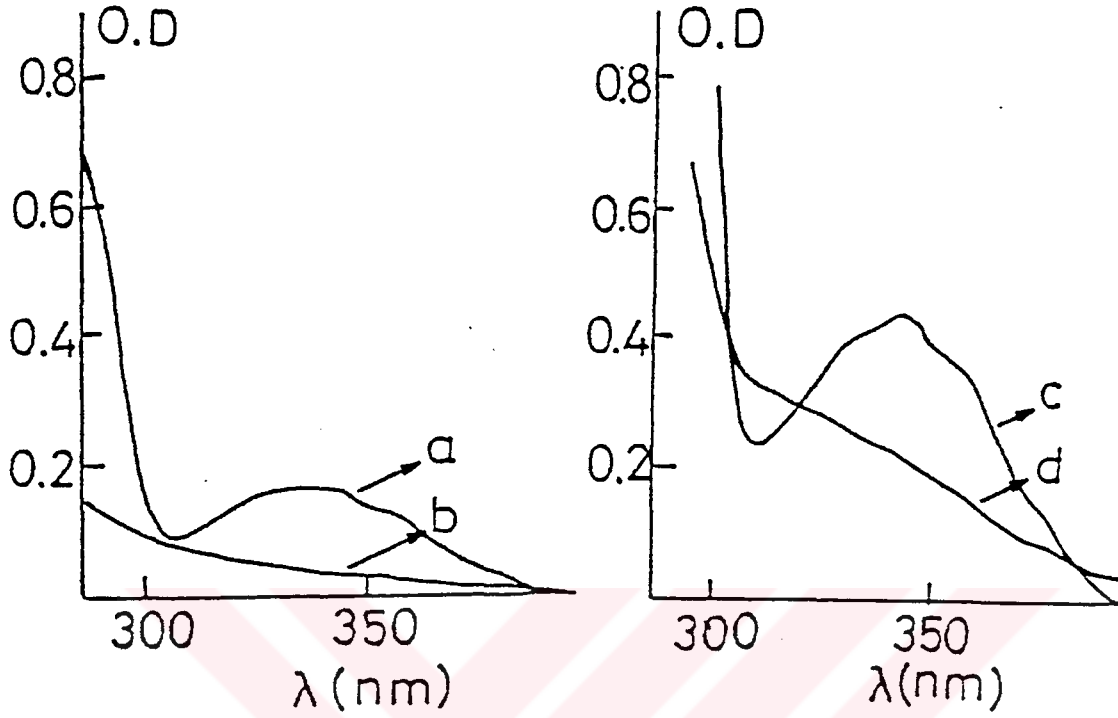


Şekil 4.2 : Saflaştırılmış MBME-PECH'in UV ve RI ile saptanmış Büyüklük Dağılım Kromatografileri (GPC)



Şekil 4.3 : Benzoin (B) başlatıcı alınarak hazırlanan poliepiklorhidrinin ^1H -NMR spektrumu
a) Aromatik uç grupların absorpsiyonu
b) Başlatıcıdaki (Benzoin) aromatik gruplarının absorpsiyonu

Her iki durumda da reaksiyon, katalizör varlığında B veya MBME'in diklormetandaki çözeltisine ECH'in yavaş ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda, farklı dönüşümlere sahip reaksiyon karışımlarının GPC kromatogramlarının sinyallerindeki azalmadan anlaşıldığı üzere (Şekil 4.1) her iki başlatıcıda reaksiyonun ilk aşamasında harcanmıştır. Polimerizasyonu sonlandırma aşamasından sonra elde edilen viskoz sıvı, reaksiyona girmemiş başlatıcı varsa uzaklaştırmak için metanol ile ekstrakte edilmiştir. Saf ürünün GPC eğrisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : (a) $B(6,6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1})$, (b) $B\text{-PECH}(1,33 \text{ g l}^{-1})$, (c) $MBME(2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ ve (d) $MBME\text{-PECH}(2,03 \text{ g l}^{-1})$ 'in diklormetandaki çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları

Ürünler, $^1\text{H-NMR}$ ve UV spektrometresi ile analiz edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,5–3,8 ppm de PECH zincirinde bulunan CH_2 , CH ve CH_2Cl gruplarına ait kimyasal kaymalar ile 7,2–7,5 ppm aralığında benzoin uç grubunda yer alan aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar görülmektedir. (Şekil 4.3) Ayrıca, 3,36 ppm'de başlatıcı olarak MBME alınarak hazırlanan ürünlere (BME-PECH) ait bir singlet görülmektedir. B başlatıcı alınarak hazırlanan polimerlerin (B-PECH) spektrumlarında bu sinyal gözlenmediğinden, bunun MBME'de bulunan CH_3O grubuna ait olduğu anlaşılmıştır.

UV analizinde (Şekil 4.4), başlatıcıların spektrumu referans olarak alınmıştır.

BME-PECH'in UV spektrumunda, 340 nm'de $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon bandı ($\epsilon=2,05 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ile 250 nm'de bir max. görülmektedir.

B-PECH'in spektrumunda, 340 nm'de sadece zayıf bir omuz gözlenmektedir. Ayrıca 340 nm'de ölçülen absorpsiyon katsayısıda oldukça düşüktür. ($\epsilon=0,93.10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bu değerler polimerdeki aromatik uç grupların hacmini hesaplamak için kullanılmıştır.

Ayrıca, zincir başına düşen fonksiyonel grup miktarı değişik yöntemlerle tayin edilen molekül ağırlıkları ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi başlatıcı olarak MBME ve B alınarak hazırlanan poliepioklorhidrinlerin molekül ağırlıkları arasında uyumluluk gözlenmektedir.

Tablo 4.1. : B ve MBME başlatıcı alınarak hazırlanan PECH'in farklı metodlarla tayin edilen sayıca ortalama molekül ağırlıkları

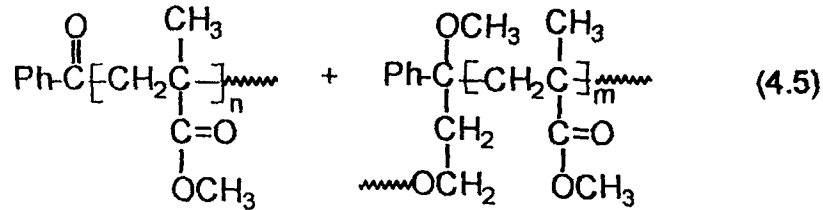
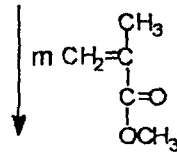
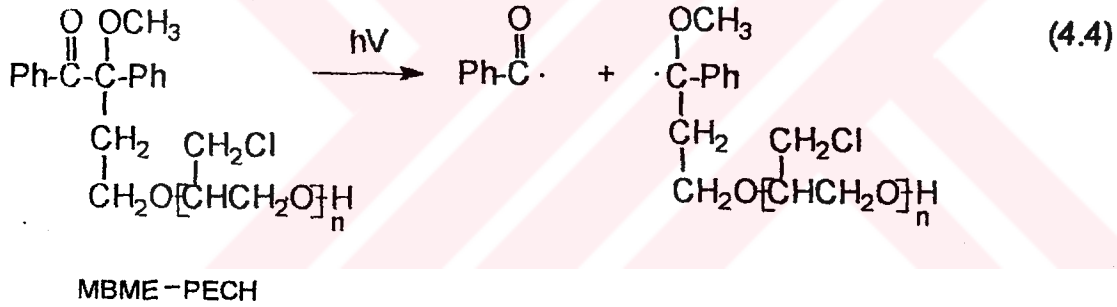
Metod	Mn	
	B	MBME
GPC (polistiren kalibrasyon alındı)	3240	2560
Mw/Mn	1.20	1.22
^1H NMR (aromatik/zincir protonları)	3260	3000
(OCH ₃ /zincir protonları)		3250
UV (340 nm'de)	2150	2300
[ECH] / [I] oranından hesaplandı	2980	2505

4.2. Blok Kopolimerizasyonu

Aktive edilmiş monomer polimerizasyonu ile elde edilen PECH fotokimyasal blok kopolimerizasyonda başlatıcı olarak alınmıştır. Burada iki farklı polimerizasyon yönteminden yararlanılmıştır.

4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu İle Blok Kopolimer Sentezi

Bilindiği gibi, benzoin tipi gruplar 4.1 bölümünde açıklandığı gibi Norrish-I bölünmesine uğrayarak benzoil ve alkoksi benzoil radikallerini oluştururlar. Aynı yapısal özelliğe sahip PECH polimerik alkoksi benzoil radikali ve benzoil radikallerini oluştururlar. Ortamda serbest radikal polimerleşebilen monomer, MMA varlığında blok kopolimer oluşması beklenir.



Bu amaçla hazırlanan blok kopolimerler Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. : MMA'nın (6M) MBME-PECH (8.10^{-3} M) başlatıcı alınarak yapılmış ^aserbest radikal polimerizasyonu

	Kod	Aydınlatma Süresi (dak)	% C	$\bar{M}_n$
1	A-1	60	4,9	35670
2	A-2	120	10,56	44340
3	A-3	180	9,79	107600
4	A-4	240	11,5	100300
5	A-5	300	12,09	119800

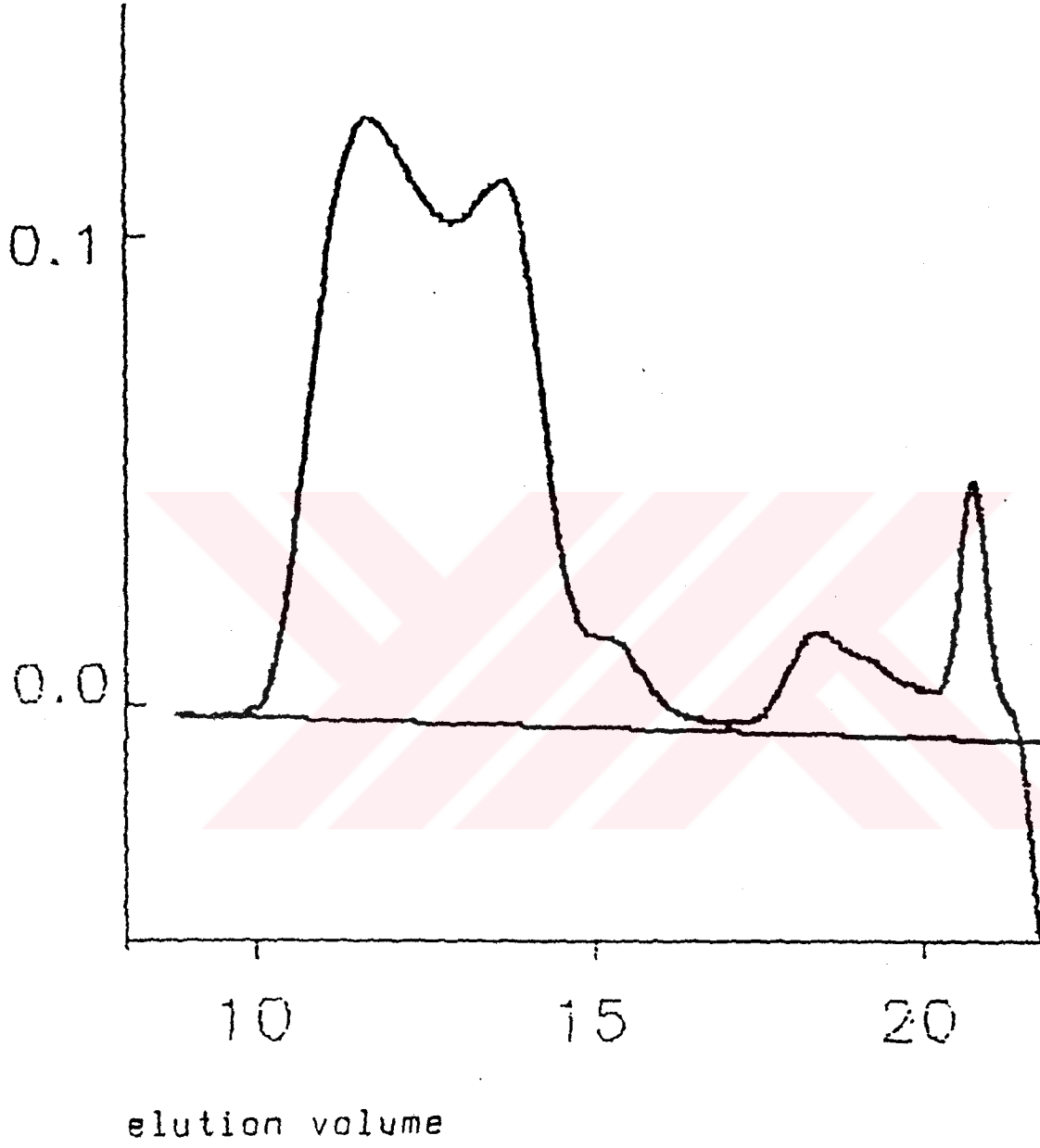
^a $\lambda = 350$ nm, Solvent CH_2Cl_2

Bu yolla elde edilen polimerin yapısında homopolimerleride bulunduracağı açıktır. Zira fotoliz sonucu oluşan ve polimerik yapıda olmayan benzoil radikali farklı reaktiviteye sahip olsa da MMA'nın homopolimerizasyonunu başlatacağı açıktır. Fotolize uğramamış yada herhangi bir sebeple yapısında benzoin içermeyen PECH'in karışım içinde bulunacağı beklenebilir. Reaksiyona girmemiş homo PECH'in tekrar çöktürülme ile karışımdan uzaklaştırılması sözkonusudur.

Ancak benzer çözünürlük özellikleri ve oluşan blok kopolimerde MMA segmentinin büyüklüğü dolayısıyla homo PMMA'nın ortamdan ayrılması mümkün olmamıştır. (Şekil 4.5)'de bu davranışı açıklayan blok kopolimerizasyon sonucu ele geçen polimerin büyüklük dağılım kromatografisi görülmektedir.

Görüldüğü gibi polimer içinde hem PMMA hemde blok kopolimer mevcuttur. Ayrıca fotoliz sisteminde monokromatik ışık kaynağı kullanılmaması da MMA'nın fotokimyasal polimerleşme olasılığını dolayısıyla da homoMMA oluşumunu arttırmaktadır. İkinci aşamada kullanılan monomerin sonlanma şeklinin ele geçen blok kopolimer yapısına etkisi açıktır. Eğer sonlanma birleşme ile olursa ABA tipi, orantısız sonlanma şeklinde olursa büyük ölçüde AB tipi blok kopolimer-

ler ele geçer. MMA'nın sonlanması, orantısız sonlanma ile gerçekleştiği için oluşan kopolimerin PMMA-b-PECH yapısında olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5 : PMMA-b-PECH'in büyüklük dağılım kromatografisi

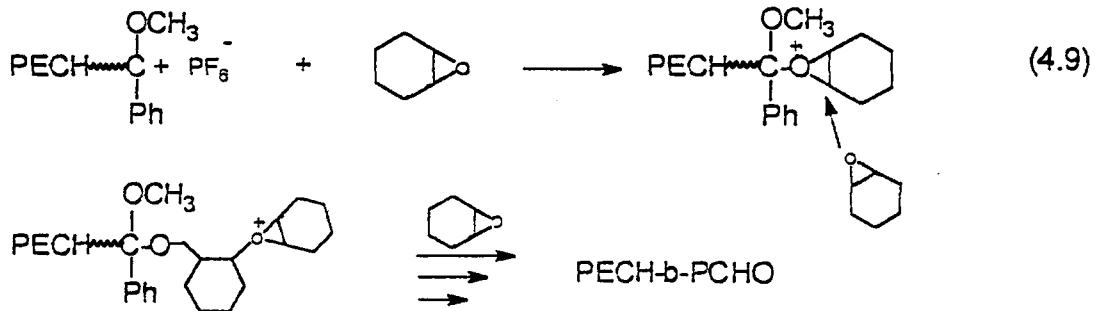
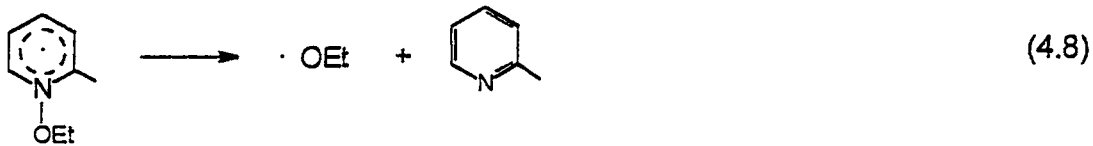
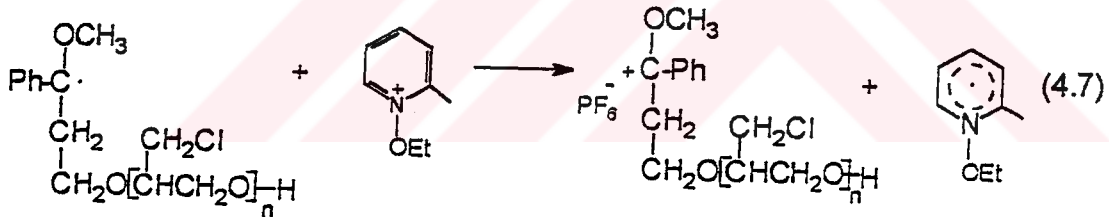
4.2.2. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon Yöntemiyle Blok Kopolimer Sentezi

Elektron veren radikallerin çeşitli onyum tuzları ile karşı gelen karbokatyona yükseltgendiği ve bu ikili sistemin katyonik polimerizasyonunda fotokimyasal başlatıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir [51].



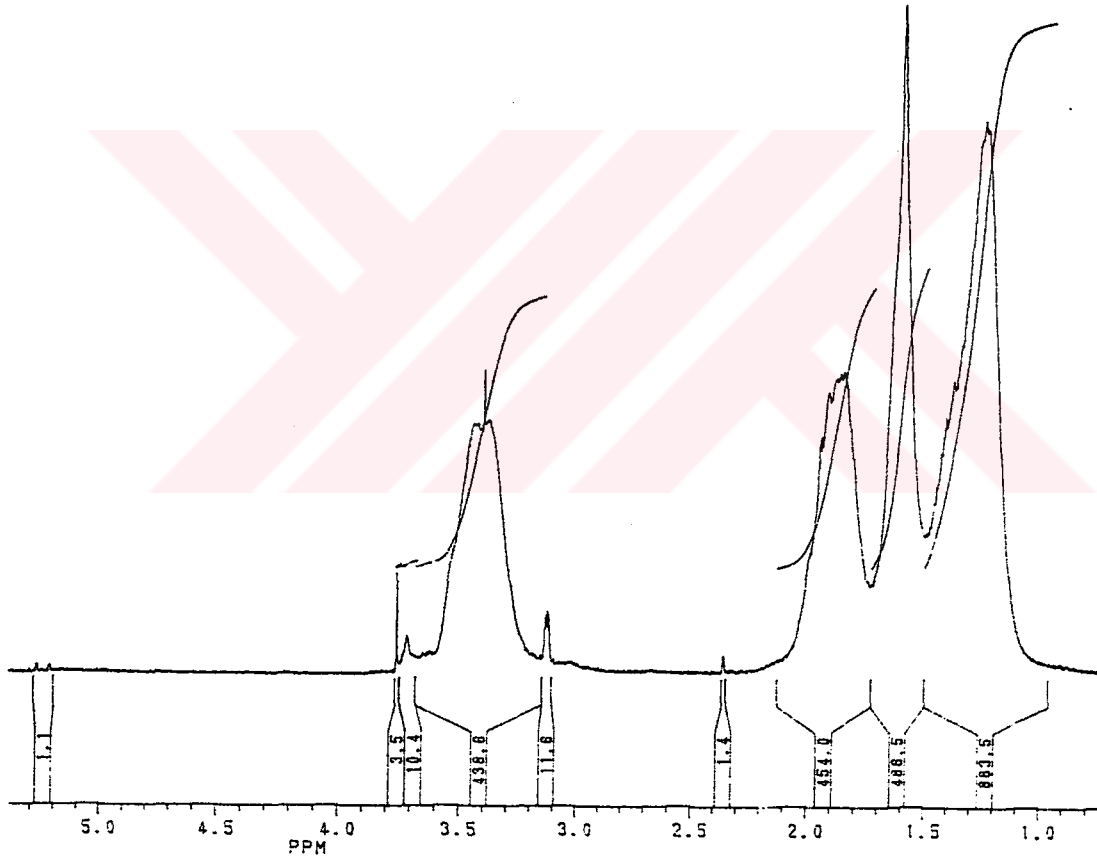
Elektron veren radikaller polimerik yapıda olduğunda blok kopolimer sentez edilebilir [52].

Bu çalışmada da elektron veren radikal kaynağı olarak fotoaktif PECH kullanılmıştır. 4.2.1 reaksiyonuna göre oluşan PECH-alkoksi benzil radikali piridinyum tuzu varlığında polimerik karbokatyonu oluşturur.



CHO'in polimerizasyonunu başlatan bu radikal sonuçta blok kopolimer oluşumuna neden olur. Fotokimyasal olarak $\lambda=350$ nm'de PECH ve piridinyum tuzu varlığında başlatılmış fotokimyasal katyonik polimerizasyon sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Polimerizasyon etkin bir şekilde gerçekleşmiş olmasına rağmen blok kopolimer veriminde ve ayrılmasında istenen sonuçlar elde edilmemiştir. Şekil 4.6'da bu yöntemle elde edilen blok kopolimerin NMR spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 4.6 : PCHO-b-PECH kopolimerinin NMR spektrumu

Şekilde, CHO'daki CH-CH grubuna ait protonlar (2 adet) 3,4 ppm'de açıkça gözlenmesine rağmen, ECH ünitesindeki protonlara (5 adet) ait çok zayıf pikler 3,7

ppm'de görülmektedir.

İntegrasyon oranları hesaplandığında teorik olarak hesaplanan değerden 20 kat daha az olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, CHO homopolimerizasyonunun etkin bir şekilde blok kopolimerizasyonla birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla, seçici dalga boyunun filtre çözeltisi ile ayarlanabilme gücünden olduğu söylenebilir.

Tablo 4.3. : Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon^a Yöntemiyle PECH'in CHO ile Blok Kopolimerizasyonu

Kod	Fotobaşlatıcı (gr/lt)	CHO (mol/lt)	$\overline{M}_n$	%C ^b
BLK 1	BME-PECH (25)	5,9	4550	27
BLK 2	BME-PECH (50)	5,9	3630	17
BLK 3	BME-PECH (25)	2,3	2550	2,6
BLK 4	B-PECH (25)	5,9	3980	24,5
BLK 5	B-PECH (50)	5,9	4610	33

^a [EMP⁺] = $5 \cdot 10^{-3}$ M Solvent=CH₂Cl₂ λ =350 nm T=25°C

^b 1 saat aydınlatma sonunda elde edilen verim

KAYNAKLAR

- [1] YAĞCI, Y. and NUNMAYA K.MISHRA, Macroinitiators for Chain Polymerization, Macroinitiators Chapter 6, pp.230 1994
- [2] YAĞCI, Y. and NUNMAYA K.MISHRIA, Macroinitiators in Multi-Mode Polymerization, Macroinitiators Chapter 10, pp.392 1994
- [3] ALLPORT, D.C., and JANES, W.H., Block Copolymers, Applied Sci. Publishers, England, (1973).
- [4] SZWARC, M., LEVY, M., and MILKOWICH, R., Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Copolymers, J. Am. Soc., Vol.78, pp. 2656, (1956).
- [5] STAHL, A., Copolymerization Parameters of MMA and Acrylic Acid, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol.12, pp. 371, (1981).
- [6] GALLOT, Y., Coll. Nat., CNRS, Vol.938, pp. 149, (1979).
- [7] GOODMAN, I., Developments in Block Copolymers, Vol.1, Applied Sci.Publ., London, pp. 130, (1982).
- [8] SZWARC, M., Aspects of Anionic Polymerization, Makromol. Chem., Vol.35, pp. 132-58, (1960).
- [9] EASTHAM, A.M., Ency. of Polym. Sci. and Tech., 1st ed., Vol.3, Wiley, New York, pp.35-39, (1965).
- [10] KENNEDY, J.P., New Polymers and Polymer Derivatives by Cationic Techniques. Combination of Controlled Elementary Steps, Makromol. Chem. Phys. Suppl., Vol.7, pp. 171, (1984).
- [11] KEENDY, J.P., Functional Polymers by Cationic Techniques, J. Macromol. Sci. Chem. A13, Vol.5, pp. 695-714, (1979).
- [12] ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering, Vol.2, pp. 338.

- [13] POLK, M.B., BOTA, K.B., AKUBUIRO, E.C., and PHINGBADHI-PAKKIYA, M., Liquid Crystal Block Copolyesters-2-Preparation of Block Copolyesters Containing Cyclohexone and Benzene Rings, *Macromolecules*, Vol.4, pp. 1626, (1981).
- [14] MEMAN, N.A., and WILLIAMS, H.L., *Macromolecular Synthesis*, Vol.8, Wiley, New York, pp.31, (1982).
- [15] GARLUND, Z.G., and BATOR, M.A.K., Polycarbonate. Poly (Methyl Methacrylate) Block Copolymers. *Synthesis and Characterization*, J. Polym. Chem. Ed., Vol.21, pp. 1215, (1983).
- [16] UEDA, A., HIDAKA, Y., and NAGAI, S., Studies on Block Copolymers Derived from ACPA. II Synthesis of Block Copolymers from Reactive Polymers Having Terminal Acyl Chloride Groups, *Kabunshi Ronbunshu*, Vol.36, pp. 123, (1979).
- [17] PRABHU, P., SCHINDLER, A., THEIL, N.H., and GILBERT, T.R.D., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*:19, 523 (1981).
- [18] LADOUSSE, A., FILLIATRE, C., NAILLORD, B., NANIGOND, C., and VILLENAVE, J.J., Functional Radikal Initiators. 3. Preparation of Polystyrene. Polyoxyethylene Glycol Copolymers Using Dipercorcarbonate Macro-initiators, *Eur. Polym. J.*, Vol.15, pp. 987, (1979).
- [19] BROSS, J.C., LENAIN, J.C., and LEGEAY, G., Post Polymerization Reactions in PMMA Solutions Enriched with Acrylic Monomers. Synthesis of Block Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, Vol.36, pp. 177, (1981).
- [20] REEB, R., VINCHON, Y., RIESS, G., CATULA, J.M., and BROSSAS, J., *J. Bull. Soc. Chim. France*, 11-12, 2717 (1975).
- [21] CATULA, J.M., RIESS, G., BROSSAS, J., *Macromol Chem.*, 178, 1249 (1979).
- [22] VINCHON, Y., REEB, R., and RIESS, G., *Eur. Polym. J.*, 12, 317 (1976).
- [23] RIESS, G., and REEB, R., *Polym. Prep.* 21, 55 (1980).
- [24] NANKOVA-NICOLAVA, Z., PALACIN, F., RAVIOLA, F., and KIESS, G., *Eur. Polym. J.*, 11, 301 (1975).
- [25] SUMITOMO Chemical Co., Osaka, Japan, Ger. Offen., 200, 9066 (1971).

- [26] ABADIE, M.J.M., Qurahmoune, D., and MENDJEL, H., *Eur. Polym. J.*, 26, 515.
- [27] YAĞCI, Y., MENCELOĞLU, Y.Z., BAYSAL, B., and GÜNGÖR, A., *Polym. Bull.*, Preparation of polyacrylonitrile containing azo-linkage in the main chain by anionic insertion polymerization 21, 259 (1989).
- [28] ABADIE, M.J.M., SCHUE, F., SOUEL, T., and RICHARDS, D.H., *Polymer*, 22, 1076 (1981).
- [29] SOUEL, T., SCHUE, F., ABADIE, M.J.M., and RICHARDS, D.H., *Polymer*, 14, 1292 (1977).
- [30] VLASOV, G.P., RUDKOVSKAYA, G.D., and OVSYANNIKOVA, L.A., *Makromol. Chem.*, 183, 2635 (1982).
- [31] EASTMOND, G.C., PARR, K.J., and WOO, J., *Polymer*, 29 (5), 950 (1988).
- [32] BURGESS, F., M.S. Thesis, University of St. Andrews (1976).
- [33] YAĞCI, Y., *Polymer Commun.*, Block Copolymers by combinations of cationic and radical routes 27, 25 (1985).
- [34] SERHATLI, İ.E., HIZAL, G., and YAĞCI, Y., *Turk. J. Chem.*, Synthesis of tetrahydrofuran-Vinyl Block Copolymers 16, 91 (1992).
- [35] GALLI, G., CHIELLINI, E., YAĞCI, Y., SERHATLI, İ.E., LAUS, M., BIGNOZZI, M.C., and ANGELONI, A.S., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 14, 185 (1993).
- [36] HAESE, F.D., GOETHALS, E.J., TEZUKA, Y., and IMAI, K., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 7, 165 (1986).
- [37] EASTMOND, G.C., and WOO, J., *Proc. 28th, I.U.P.A.C., Macromol. Symp.*, 194, (1982).
- [38] ÖNEN, A., YAĞCI, Y., *J. Macromol. Sci. Chem.*, Synthesis, characterization, and initiator properties of azo-benzoin initiators A 27, 755 (1990).
- [39] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, Light-induced cationic polymerization 13-14, 161 (1988).
- [40] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, New aspects on the photoinitiated free radical promoted cationic polymerization 60, 133, (1992).

- [41] CAI, G., and YAN, D., Macromol. Chem., 188, 1005 (1987).
- [42] MULVANEY, J.E., and DTTAVIANI, R.D., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20 (7), 1941 (1982).
- [43] BURGESS, F.J., CUNLIFFE, A.V., MACCALLUM, J.R., and RICHARDS, D.H., Polymer, 18, 718 (1977).
- [44] BURGESS, F.J., CUNLIFFE, A.V., MACCALLUM, J.R., and RICHARDS, D.H., Polymer, 18, 726 (1977).
- [45] BURGESS, F.J., and RICHARDS, D.H., Polymer, 17, 1020 (1976).
- [46] ABADIE, M.J.M., SCHUE, F., SOUEL, Th. and RICHARDS, D.H., Polymer, 23, 445 (1982).
- [47] WILCZEK, L., MISHRA, M.K., and KENNEDY, J.P., J. Macromol. Sci. Chem. A 24 (9), 1033 (1987).
- [48] YAĞCI, Y., SERHATLI, İ.E., KUBISA, P., and BIEDRON, T., Macromolecules. Synthesis of Block copolymers by combination of an Activated monomer and Free Radical Polymerization mechanism, 26, 2397 (1993).
- [49] STEWART, M.J., in "New Methods of Polymer Synthesis," (Ed. J.R. Ebdon) Blackie and Sons., New York, p. 107 (1991).
- [50] REICHARDT, C., Preparation of N-Ethoxy Pyridinium and Quinolinium Salts, Chem. Ber., 99, 1769 (1966).
- [51] YAĞCI, Y., ÖNEN, A., SCHNABEL, W., Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes, Macromolecules, 24, 4620 (1991).
- [52] YAĞCI, Y., LEDWITH, A.J., Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1988, 26, 1911, Mechanistic and Kinetic Studies on Photoinitiated Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. 1987 yılında Erenköy Kız Lisesinden mezun oldu. 1988 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 1992 yılında mezun oldu.

1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. Yüksek Lisans çalışması, TÜBİTAK BİLİM ADAMI YETİŞTİRME GRUBUNUN sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi. Uluslararası dergilerde yayınlanmış iki makalesi bulunmaktadır.